

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

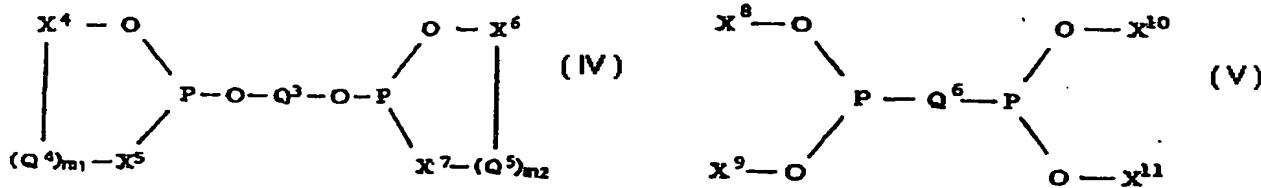
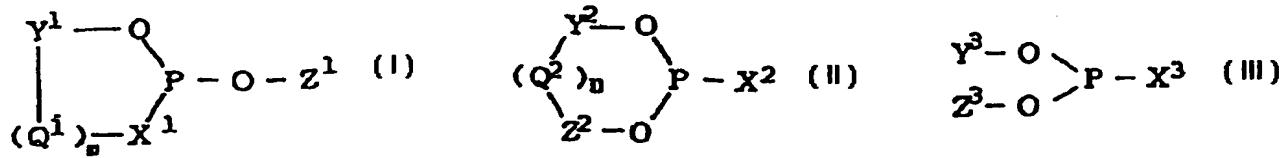
## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C07C 47/02, 45/50, B01J 31/24	A1	(11) 国際公開番号 WO98/43935
		(43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01362		
(22) 国際出願日 1998年3月26日(26.03.98)		
(30) 優先権データ 特願平9/75530 特願平9/75536	1997年3月27日(27.03.97) 1997年3月27日(27.03.97)	JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(72) 発明者 ; よび (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 浦田尚男(URATA, Hisao)[JP/JP] 和田康裕(WADA, Yasuhiro)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)		

## (54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALDEHYDES

## (54) 発明の名称 アルデヒド類の製造方法



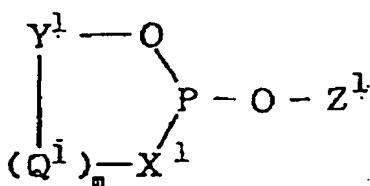
## (57) Abstract

A process for reacting an olefinic compound with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst containing a metal of the groups 8 to 10 and a trivalent organophosphorus compound and producing a corresponding aldehyde, characterized in that a phosphonite compound of any of general formulae (I) to (V) is used as the trivalent organophosphorus compound.

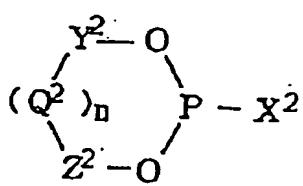
(57)要約

オレフィン性化合物を、第8から10族金属および三価の有機リン化合物を含む触媒の存在下に、一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、三価の有機リン化合物として、下記一般式(I) - (V)で表わされるホスホナイト化合物を用いることを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

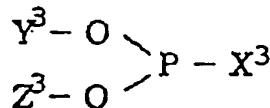
(I)



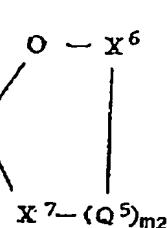
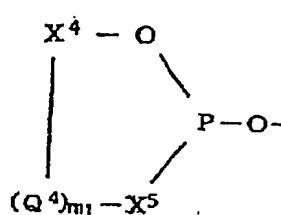
(II)



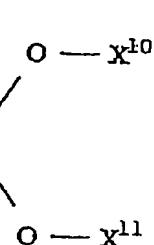
(III)



(IV)



(V)



PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レント	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英國	LU	ルクセンブルグ	SZ	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チヨゴー
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トガ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スードン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明細書

## アルデヒド類の製造方法

## 技術分野

本発明はアルデヒド類の製造方法に関する。詳しくは、オレフィン性化合物をヒドロホルミル化反応させて対応するアルデヒド類を製造する方法に関する。

## 背景技術

オレフィン性化合物を、触媒の存在下に一酸化炭素及び水素と反応させて、アルデヒド類またはその水添物であるアルコール類を製造する反応は、ヒドロホルミル化反応として知られている。ヒドロホルミル化反応の触媒としては、通常リンを含有する配位子で修飾されたロジウム等の周期表第8～10族の元素（以下「第VII族金属」という）が用いられており、触媒の金属成分と共に用いられる配位子により反応の活性及び生成物の選択性が大きく変化することが知られている。従ってヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施するためには、反応活性及び生成物の選択性の向上並びに副反応によるオレフィン還元生成物の抑制が重要な課題であり、そのための配位子の設計が盛んに行われている。このような方法として、各種のホスフィン化合物を用いるヒドロホルミル化方法や、各種のホスファイト化合物を用いるヒドロホルミル化方法が報告されている。

ヒドロホルミル化反応の配位子として、ホスホナイト化合物が使用された例は極めて少ない。また、単座でないホスホナイト化合物が使用された例はさらに少ない。例えば、米国特許第4400547号においては、無修飾のRh金属を触媒として用いたオレフィン類のヒドロホルミル化反応プロセスの触媒分離工程において、ロジウムを安定化するために有機リン化合物として  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{OPh})_2$  又は  $\text{Et}_2\text{P}(\text{OPh})_2$  を添加する事が記載されているが、それらホスホナイト化合物は触媒分離工程を経たのち脱配位子化されており、ホスホナイト配位子がオキソ反応系に有効である事が示されているわけではない。また、H. E. Biningらは、官能基が多数導入されたポリマーまたはスチレン-ジビニルベンゼンコポリマーに結合したホスホナイト化合物（<ポリマー>- $\text{P}(\text{OEt})_2$ ）とRh触媒を使用し、ジイソブチレンのヒドロホルミル化反応を行った例を報告しており、この文献中では、反応温度110°C、反応圧力100気圧、反応時間6

時間で、転化率 64.3%、アルデヒド収率 60.8%、アルコール収率 3.5% の結果が得られたと記載されている (Sci. Cin. Ser. B (Engl. Ed.), 31 (3), 269 (1988))。このようにホスホナイト化合物を用いてヒドロホルミル化反応を行った例は非常に少なく、単座でないホスホナイト化合物が使用された例はさらに少ない。さらに、二座ホスホナイト化合物を含む均一系錯体触媒がオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応に有効であることを報告した例は知られていない。

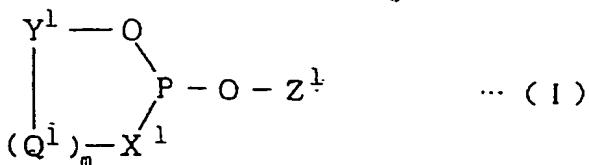
また、従来知らされている種々の単座または二座のホスフィン又は単座または二座のホスファイトのようなリン配位子を用いたヒドロホルミル化反応の活性は必ずしも満足しうるものではなく、また副生成物の生成が商業生産において経済性の低下をもたらしている。この副生成物の内、特にオレフィン性化合物がヒドロホルミル化反応を起こさずに、水素ガスにより還元されて生じるバラフィン類は価値が著しく低い。従って、この水添反応のような副反応を起こさない配位子の開発が強く望まれている。

#### 発明の開示

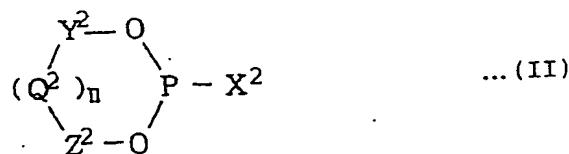
本発明者らは、ヒドロホルミル化反応において、反応活性及び目的生成物の選択性を向上、維持するのに有効な配位子の検討を鋭意進める過程で、特定の構造を有するホスホナイト化合物を配位子とする第VII族金属化合物の存在下にヒドロホルミル化反応を行うことにより、その反応活性及びアルデヒド生成物中の直鎖異性体の選択性に良好な成績を示し、かつ、同時に副反応であるオレフィン性化合物の還元反応が抑制されることを見い出して本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、オレフィン性化合物を、周期表第 8 ~ 10 族の元素（以下「第VII族金属」という）及び 3 個の有機リン化合物を含む触媒の存在下に、一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、3 個の有機リン化合物として下記一般式 (I) - (V) のいずれかの環状又は非環状、特に二座環状又は二座非環状ホスホナイト化合物を用いることを特徴とするアルデヒド類の製造方法、に存する。

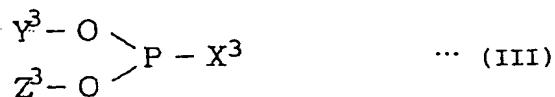
3



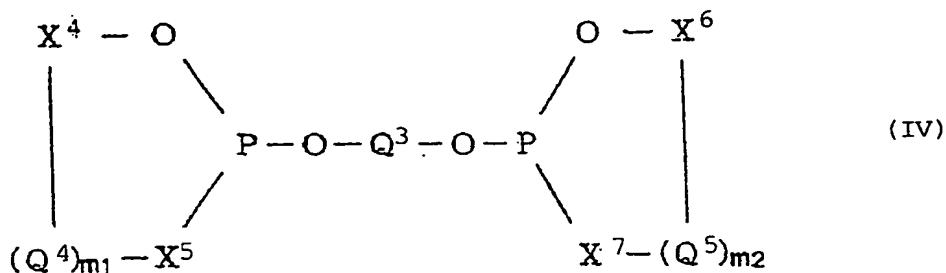
(式中、 $Z^1$ は置換又は未置換の炭化水素基を、 $X^1$ 及び $Y^1$ はそれぞれ置換又は未置換の二価の炭化水素基を表わし、 $X^1$ 及び $Y^1$ 上の置換基同士がさらに結合を形成しても良く、 $Q^1$ は置換又は未置換のメチレン基を表わし、 $m$ は0又は正の整数を表わす。)



(式中、 $X^2$ は置換又は未置換の炭化水素基を、 $Y^2$ 及び $Z^2$ はそれぞれ置換又は未置換の二価の炭化水素基を表わし、 $Y^2$ 及び $Z^2$ 上の置換基同士がさらに結合を形成しても良く、 $Q^2$ は置換又は未置換のメチレン基を表わし、 $n$ は0又は正の整数を表わす。)

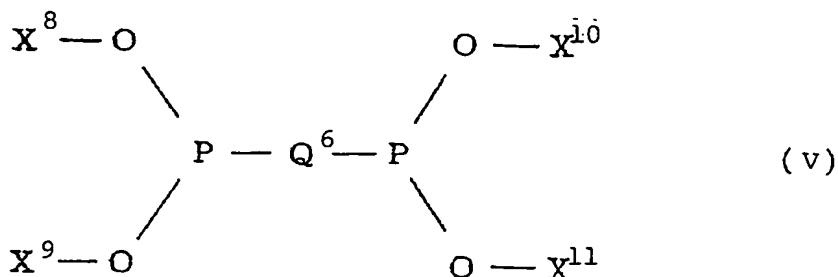


(式中、 $X^3$ は置換又は未置換の炭化水素基を表し、 $Y^3$ および $Z^3$ は、置換又は未置換の芳香族炭化水素基を表す。)



(式中、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ はそれぞれ置換又は未置換の2価の炭化水素基を表わし、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ 上の置換基同士がさらに結合を形成してもよく、 $Q^3$ は置換又は未置換の2価の炭化水素基を、 $Q^4$ 及び $Q^5$ はそれぞれ置換又は非置換のメチレン基を表わし、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ0又は正の整数を表わす。)

す。)



(式中、 $\text{X}^8$ 、 $\text{X}^9$ 、 $\text{X}^{10}$ 及び $\text{X}^{11}$ はそれぞれ置換又は非置換の炭化水素基を、 $\text{Q}^6$ は2価の有機基を表わす。)

本発明のホスホナイト化合物を用いたヒドロホルミル化反応は、高い反応活性及び生成アルデヒドの高い直鎖異性体選択性を示し、かつ副反応であるオレフィン性化合物の還元を抑制することができるので、ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明を詳細に説明する。

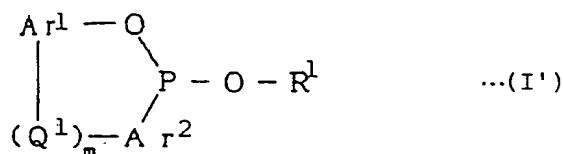
本発明で使用される一般式(I)で表される環状ホスホナイト化合物とは、分子中にP-O結合を含む環状構造を有するホスホナイト化合物を意味する。

一般式(I)中のZ'で表わされる置換又は未置換の炭化水素基としては、炭素数1~30の分岐があつてもよいアルキル基、シクロアルキル基、分岐があつてもよいアルケニル基、炭素数6~30のアリール基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、2-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が例示される。

X'及びY'で表わされる置換又は未置換の二価の炭化水素基としては、炭素数1~30のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、炭素数6~30のアリーレン基等が例示され、具体的にはメチレン基、エチレン基、1,2-フェニレン基、ナフチレン基等が例示される。X'、Y'及びZ'の

置換基としては炭素数1～30、好ましくは1～8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～22、好ましくは6～14のアリール基、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素数7～30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの置換基は、X'、Y'及びZ'のそれぞれの炭化水素基に対して1～3個置換していくてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なっていてもよい。Q'は置換または未置換のメチレン基であり、mは0又は正の整数を表わし、m=0が好ましい。

一般式(I)で表わされるホスホナイト化合物の中でも、X'及びY'が芳香族炭化水素基である下記一般式(I')で示される化合物が好ましい。



(式中、R'は置換又は未置換の炭化水素基を、Ar'及びAr''はそれぞれ置換又は未置換の二価の芳香族炭化水素基を表わす。ここでAr'及びAr''上の置換基同士がさらに結合を形成していくてもよい。また、Q'は置換又は未置換のメチレン基を表わし、mは0又は正の整数を表わす。)

上記一般式(I')中、R'で表わされる炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基が挙げられ、Ar'及びAr''で表わされる芳香族炭化水素基としては、置換又は未置換の炭素数6～30の二価のアリーレン基、例えばフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

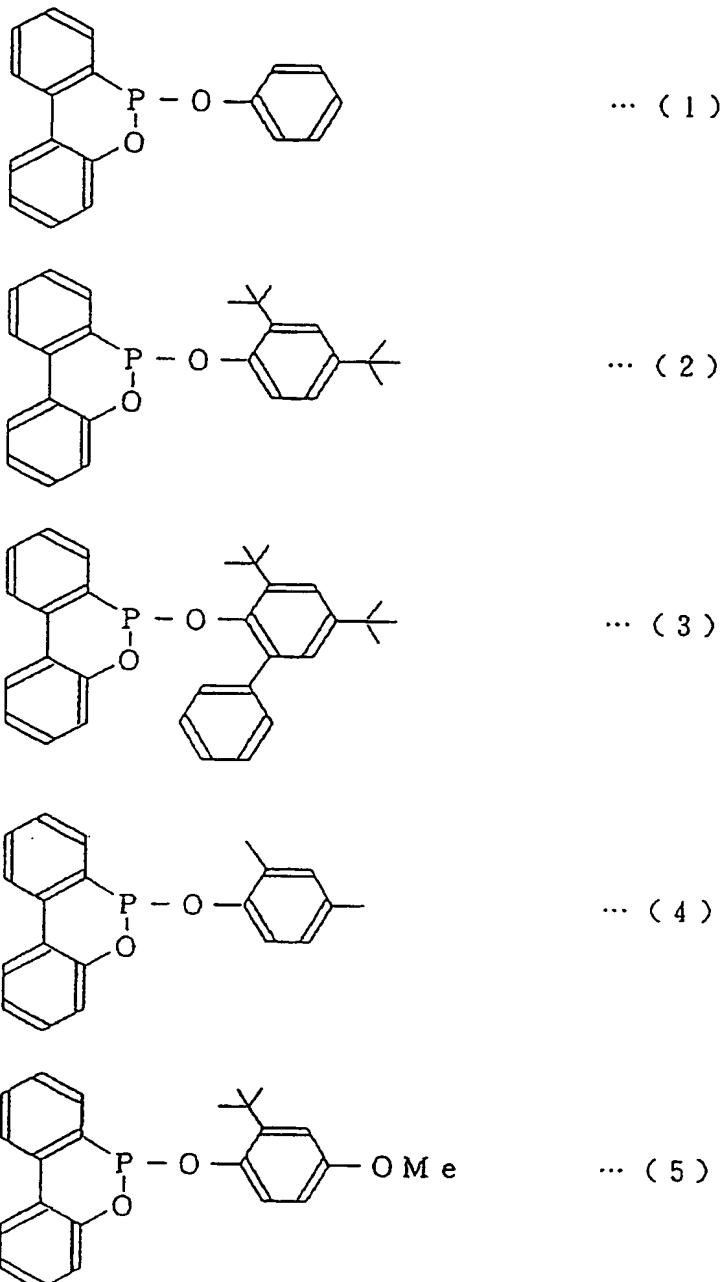
R'として具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-エチルフェニ

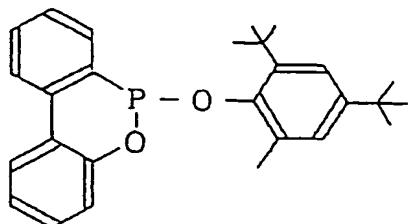
ル基、2-*t*-ブチルフェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチル-6-フェニルフェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチル-6-ニトロフェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル基、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル基、2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル基、2-*t*-ブチル-6-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル基、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシカルボニルフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル基、ブチル基、フェニルメチル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。中でもフェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチル-6-フェニルフェニル基、3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル基が好適である。

また、mは好ましくは0又は1であり、m=0がより好ましい。二価の基Ar<sup>1</sup>-(Q1)m-Ar<sup>2</sup>として具体的には、2,2'-ビフェニルジイル基、3,5-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニルジイル基、5,5'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジイル基、3-フェニル-2,2'-ビフェニルジイル基、3,5-ジフェニル-2,2'-ビフェニルジイル基、3-シクロヘキシリ-2,2'-ビフェニルジイル基、4,4'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジイル基、4,4'-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニルジイル基、3-メチル-2,2'-ビフェニルジイル基、5-メチル-2,2'-ビフェニルジイル基、5-(2-フェニルエチル)-2,2'-ビフェニルジイル基、5-メトキシ-2,2'-ビフェニルジイル基、4-メチル-2,2'-ビフェニルジイル基、4-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニルジイル基、1,1'-ビ-2-ナフチル基、3-メチル-1,1'-ビ-2-ナフチル基、3,6,3',6'-テトラ-*t*-ブチル-1,1'-ビ-2-ナフチル基等が挙げられる。（ただしそれぞれ、「」の無い数字はAr<sup>1</sup>上の置換位置を、「」のある数字はAr<sup>2</sup>上の置換位置を表わす。）中でも2,2'-ビフェニルジイル基、3,5-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニルジイル基が好適である。

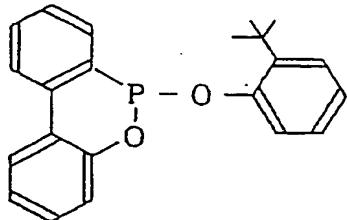
また、 $R^1$ 、 $A_{r^1}$ 及び $A_{r^2}$ の置換基としては、前記一般式(I)中の $X^2$ 、 $Y^2$ 及び $Z^2$ の置換基として例示されたものが挙げられる。

一般式(I')で表わされる本発明のホスホナイト化合物の代表例を次に示す。

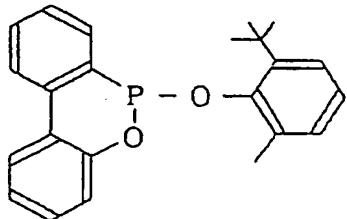




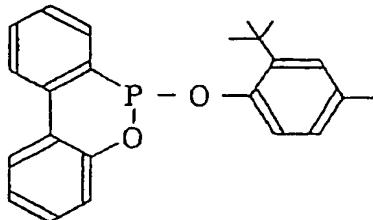
... (6)



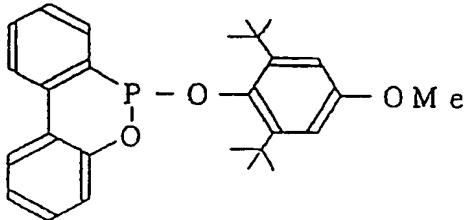
... (7)



... (8)

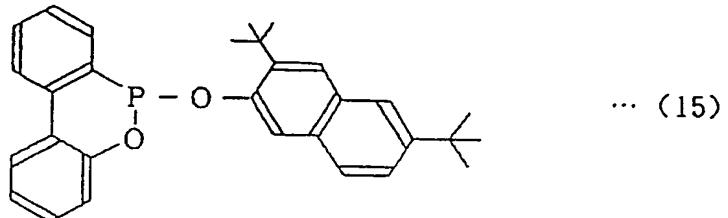
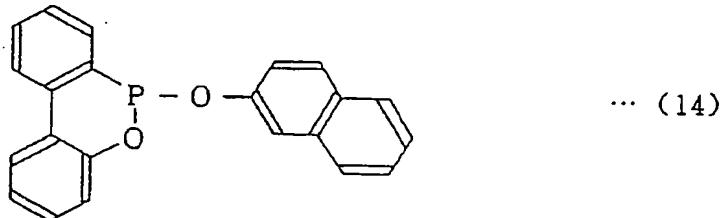
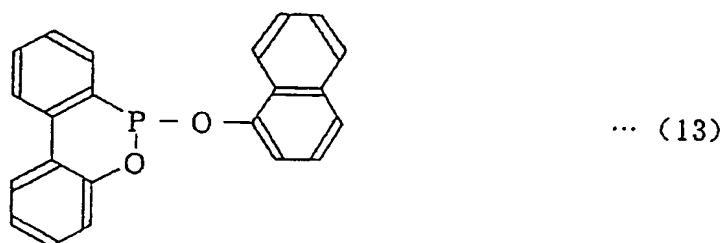
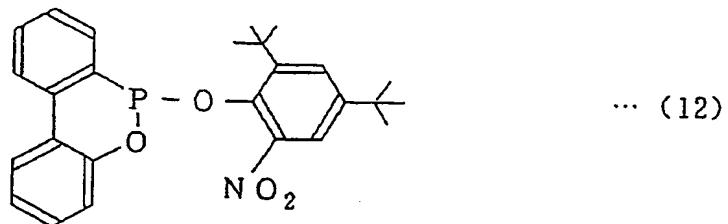
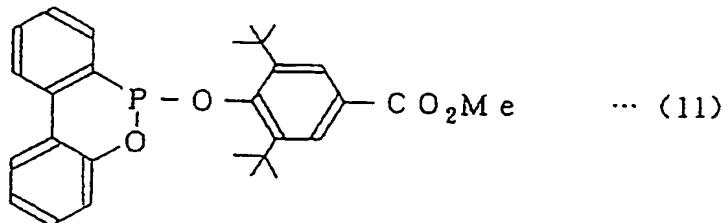


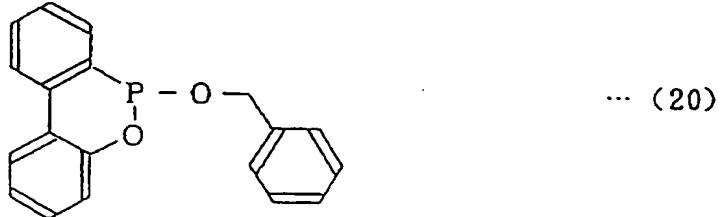
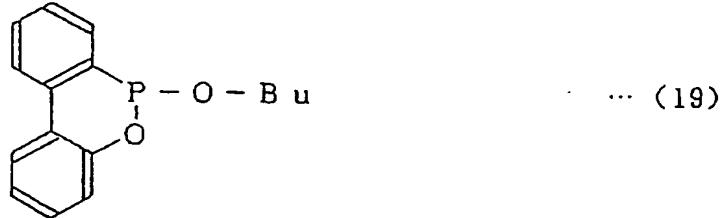
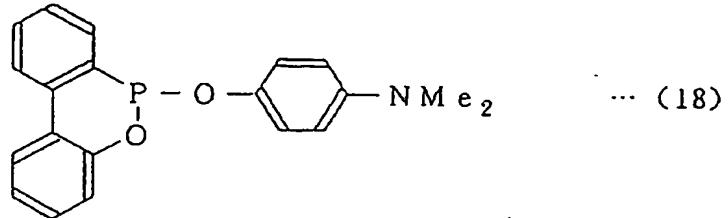
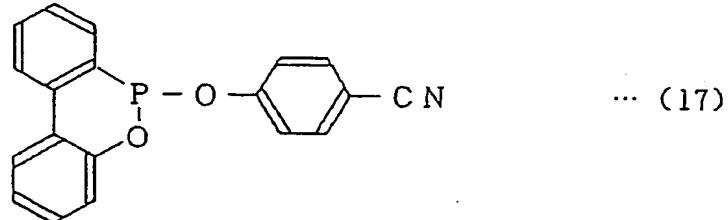
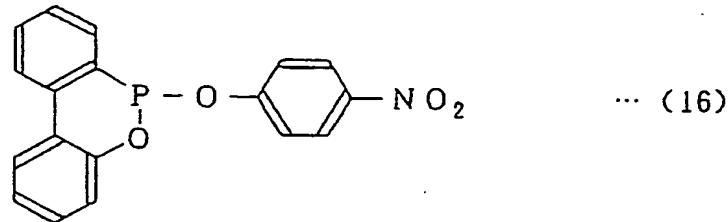
... (9)

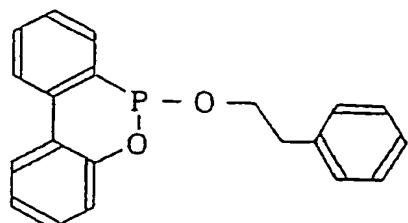


... (10)

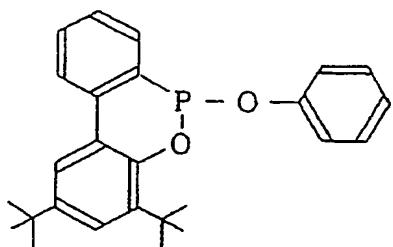
10



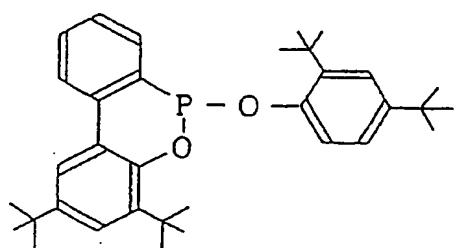




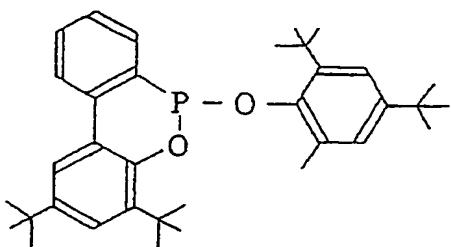
... (21)



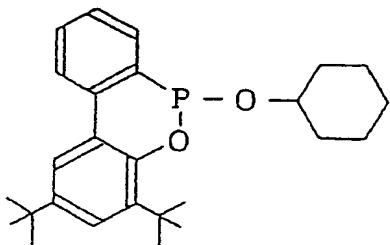
... (22)



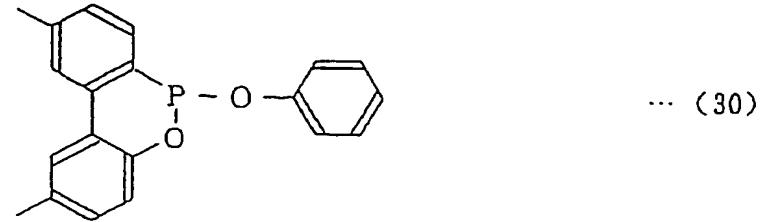
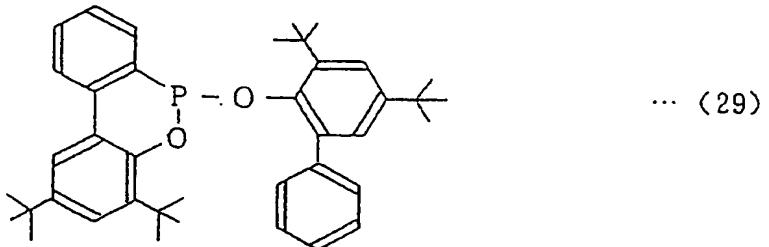
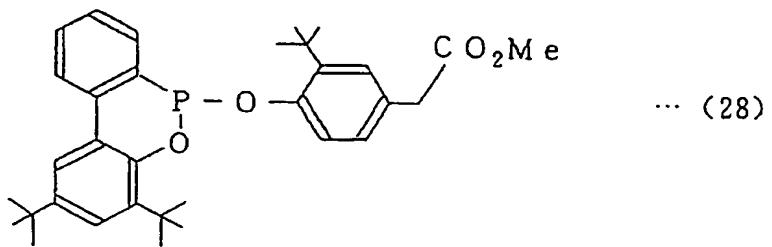
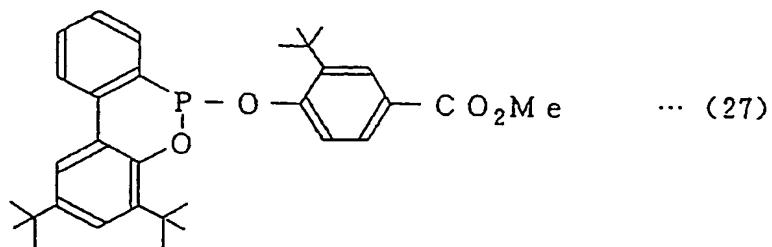
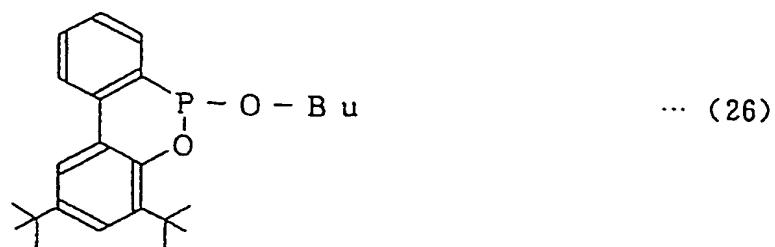
... (23)

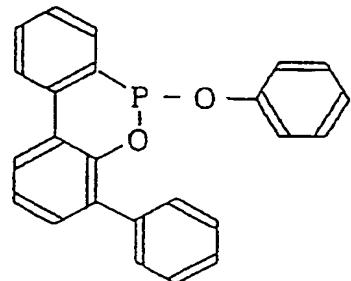


... (24)

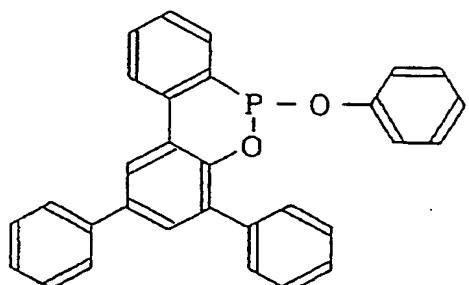


... (25)

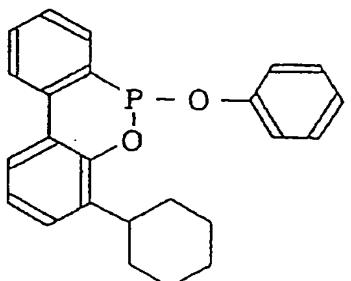




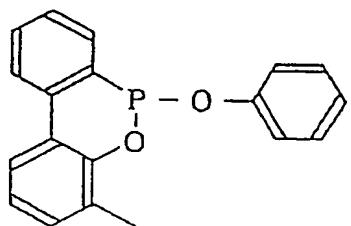
... (31)



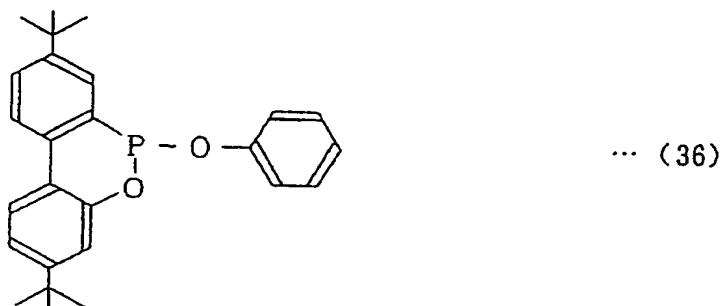
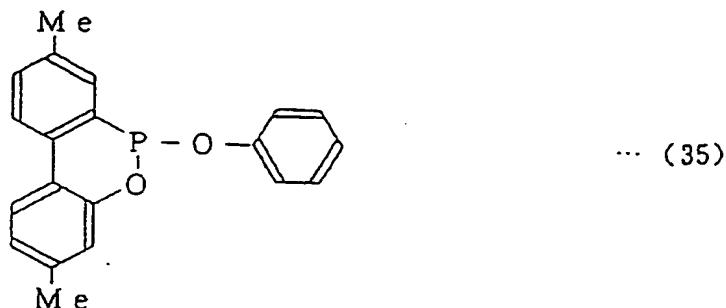
... (32)



... (33)

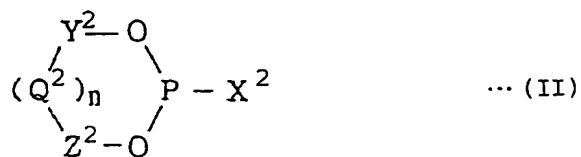


... (34)



一般式 (I') で表わされるホスホナイト化合物は、例えば以下の合成法により調製することができる。たとえば置換又は未置換の o-フェニルフェノールと三塩化リンを塩化亜鉛の存在下に反応させると、6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] -1, 2-オキサホスホリン誘導体を收率良く製造できる。引き続き、一般式 (I') 中の記号で R<sup>1</sup>-OH で表わされるアルコールまたはフェノール化合物を、アミンやピリジンのような塩基の存在下に反応させることにより、対応するホスホナイト化合物を容易に製造することができる。この時、溶媒を用いることもでき、溶媒としてはトルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル等が用いられる。

更に、本発明で使用されるホスホナイト化合物としては、下記一般式 (II) で示されるホスホナイト化合物が挙げられる。



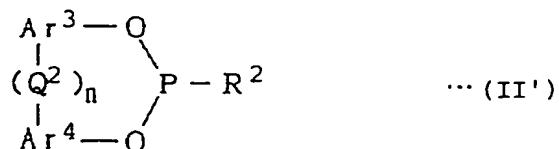
(式中、 $\text{X}^2$ は置換又は未置換の炭化水素基を、 $\text{Y}^2$ および $\text{Z}^2$ はそれぞれ置換又は未置換の二価の炭化水素基を表わす。ここで $\text{Y}^2$ および $\text{Z}^2$ 上の置換基同士はさらに結合を形成していてもよい。また、 $\text{Q}^2$ は置換又は未置換のメチレン基を表わし、 $n$ は0又は正の整数を表である。)

一般式(II)中の $\text{X}^2$ で表わされる置換又は未置換の炭化水素基としては、炭素数1～30の分岐があつてもよいアルキル基、シクロアルキル基、分岐があつてもよいアルケニル基、炭素数6～30のアリール基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、2-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が例示される。

$\text{Y}^2$ および $\text{Z}^2$ で表わされる置換又は未置換の二価の炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、炭素数6～30のアリーレン基等が例示され、具体的にはメチレン基、エチレン基、1, 2-フェニレン基、ナフチレン基等が例示される。 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}^2$ 及び $\text{Z}^2$ の置換基としては炭素数1～30、好ましくは1～8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～22、好ましくは6～14のアリール基、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素数7～30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシリル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの置換基は、

$Y^2$ 及び $Z^2$ のそれぞれの炭化水素基に対して1～3個置換していくてもよく、かつ、各々は同じでも異なっていてもよい。 $Q^2$ は置換または未置換のメチレン基であり、 $n$ は0または1が好ましい。

一般式(II)で表わされるホスホナイト化合物のうちでも、 $Y^2$ および $Z^2$ が芳香族炭化水素基である下記一般式(II')で示される化合物が好ましい。



(式中、 $R^2$ は置換または未置換の炭化水素基を、 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ はそれぞれ置換又は未置換の二価の芳香族炭化水素基を表わす。ここで $Ar^3$ 及び $Ar^4$ 上の置換基同士は、さらに結合を形成していくてもよい。また $Q^2$ は置換又は未置換のメチレン基を表わし、 $n$ は0又は正の整数である。)

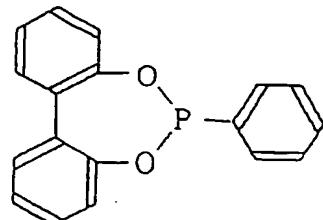
上記式(II')中、 $R^2$ で表わされる置換又は未置換の炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、もしくはアリールアルキル基が挙げられ、 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ で表わされる芳香族炭化水素基としては、置換又は未置換の炭素数6～30を有する二価のアリーレン基、例えばフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

$R^2$ として具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジ-t-ブチルフェニル基、2-t-ブチル-6-メチルフェニル基、2-t-ブチル-4-メトキシフェニル基、2-t-ブチル-4-メチルフェニル基、2,4-ジ-t-ブチル-6-フェニルフェニル基、2,4-ジ-t-ブチル-6-ニトロフェニル基、2,4-ジ-t-ブチル-4-メトキシフェニル基、2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシカルボニルフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3,6-ジ-t

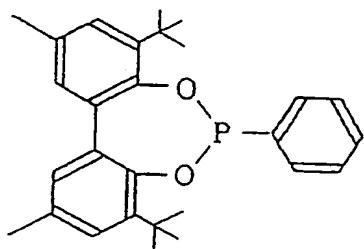
一ブチル-2-ナフチル基、ブチル基、フェニルメチル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。中でもフェニル基、2-メチルフェニル基、2-エチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好適である。

また、一般式(II')中の $Q^2$ は置換又は未置換のメチレン基を表わし、nは0又は1が好ましい。二価の基 $A_r^3 - (Q^2)_n - A_r^4$ として具体的には2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 3'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジエチル-2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 3'-ジメトキシ-5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 5, 3', 5'-テトラ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 5, 3', 5'-テトラメチル-2, 2'-ビフェニルジイル基、1, 1'-ビ-2-ナフチル基、3, 3'-ジ-t-ブチル-1, 1'-ビ-2-ナフチル基、メチレンビス(2-フェニル)基、メチレンビス(5-メチル-2-フェニル)基、メチレンビス(5-クロロ-2-フェニル)基、メチレンビス(3, 5, 6-トリクロロ-2-フェニル)基、メチレンビス(3-t-ブチル-5-メチル-2-フェニル)基、メチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-2-フェニル)基、メチレンビス(3-シクロヘキシル-5-メチル-2-フェニル)基、メチレンビス(1, 1'-ビ-2-ナフチル)基等が挙げられる。中でも2, 2'-ビフェニルジイル基、3, 5, 3', 5'-テトラ-t-ブチル-1, 1'-ビ-2-ナフチル基、3, 5, 3', 5'-テトラ-t-ブチル-2, 2'-ビ-1-ナフチル基、メチレンビス(2-フェニル)基、メチレンビス(3-t-ブチル-5-メチル-2-フェニル)基が好適である。また、 $R^2$ 、 $A_r^3$ 及び $A_r^4$ の置換基としては、前記一般式(II)中の $X^2$ 、 $Y^2$ 及び $Z^2$ の置換基として例示されたものが挙げられる。

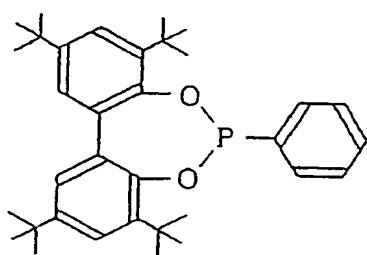
一般式(II')で表わされる本発明のホスホナイト化合物の代表例を次に示す。



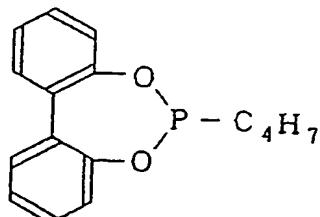
... (37)



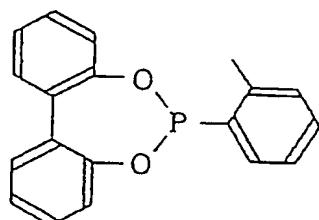
... (38)



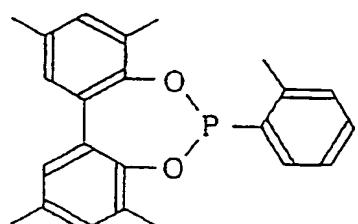
... (39)



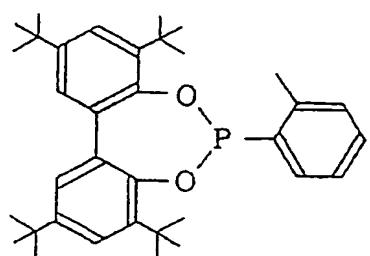
... (40)



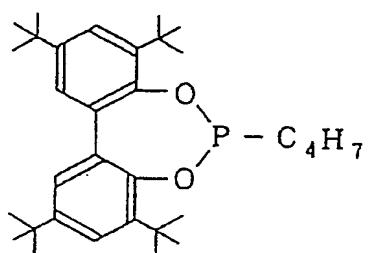
... (41)



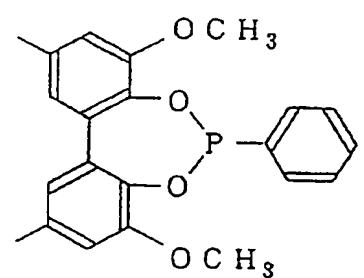
... (42)



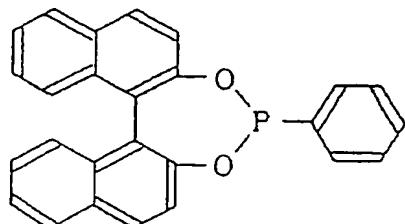
... (43)



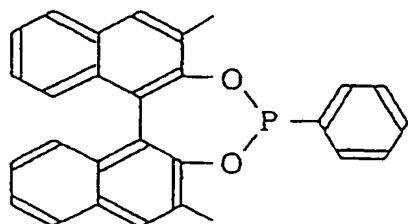
... (44)



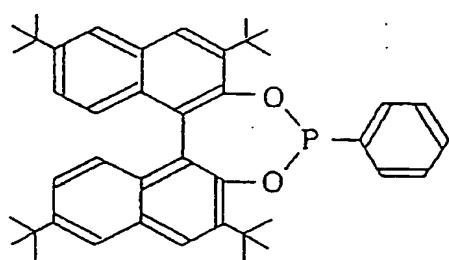
... (45)



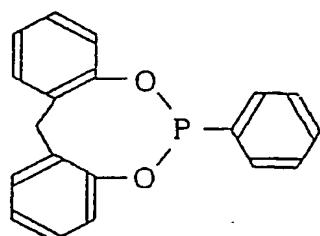
... (46)



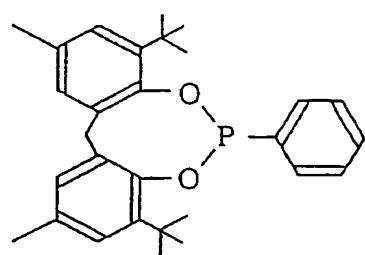
... (47)



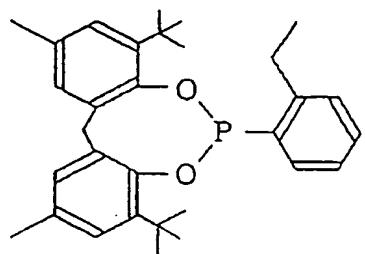
... (48)



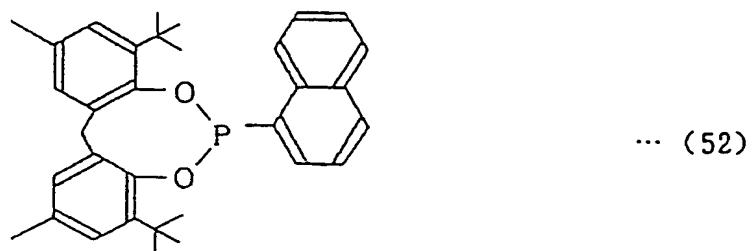
... (49)



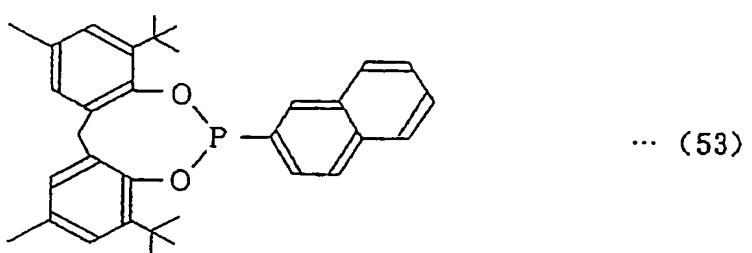
... (50)



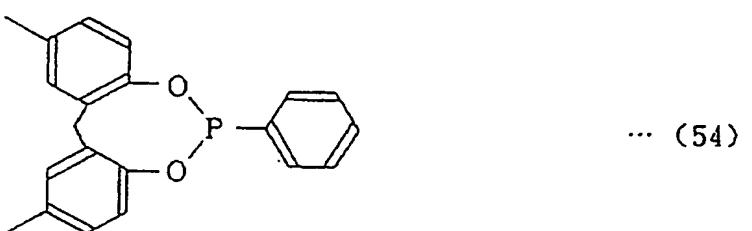
... (51)



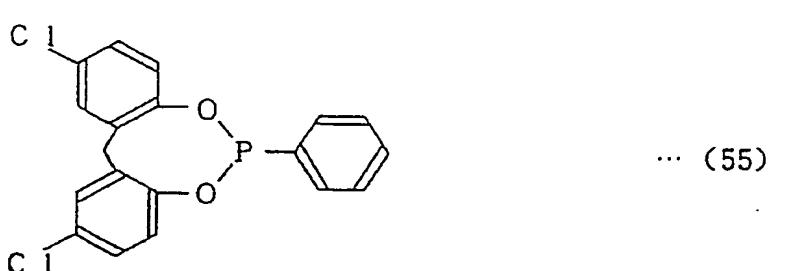
... (52)



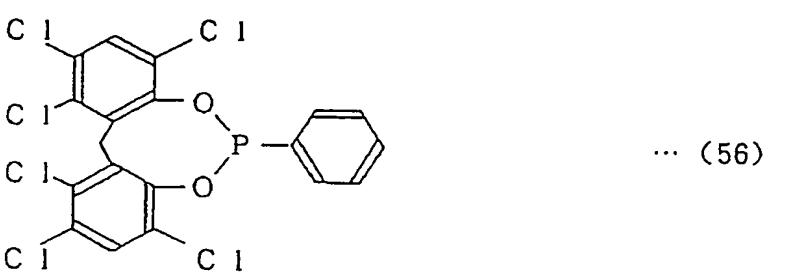
... (53)



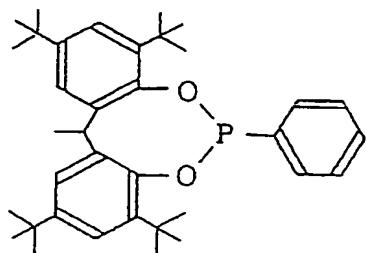
... (54)



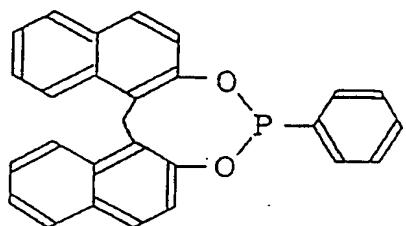
... (55)



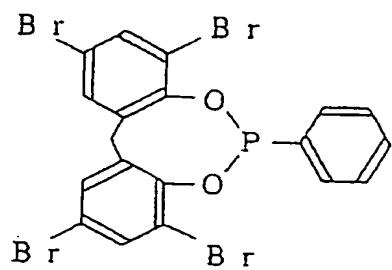
... (56)



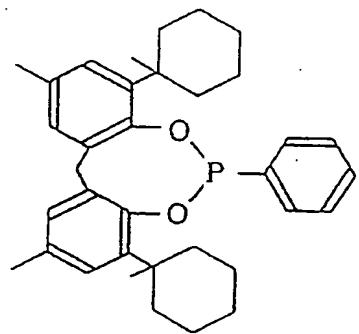
... (57)



... (58)



... (59)

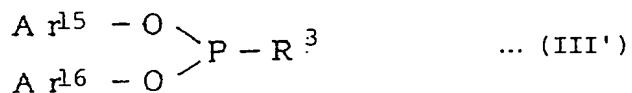


... (60)

本発明で使用する一般式(III)で表される非環状のホスホナイト化合物において、 $X^3$ 、 $Y^3$ および $Z^3$ は、それぞれ置換又は未置換の炭化水素基を表わし、これら相互の間には結合が形成されていないものとする。炭化水素基としては炭素数1～30の分岐があつてもよいアルキル基、シクロアルキル基、分岐があつてもよいアルケニル基、又は炭素数6～30のアリール基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、2-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が例示される。

炭化水素基 $X^3$ 、 $Y^3$ 、 $Z^3$ の置換基としては、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～22、好ましくは6～14のアリール基、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素数7～30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基であるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、2-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が例示される。これらの置換基は、 $X^3$ 、 $Y^3$ および $Z^3$ のそれぞれの炭化水素基に対して1～3個置換していくてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なっていてもよい。

一般式(III)で表わされる化合物のうち、 $Y^3$ および $Z^3$ が芳香族炭化水素基である、下記一般式(II)で示される非環状のホスホナイト化合物が好ましい。



(式中、 $R^3$ は置換又は未置換の炭化水素基を、 $A_{r^{15}}$ および $A_{r^{16}}$ はそれぞれ置換又は未置換の芳香族炭化水素基を表す。)

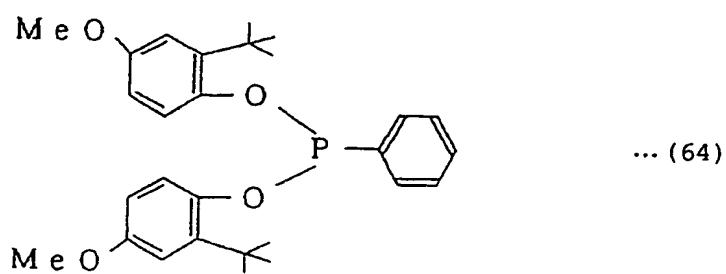
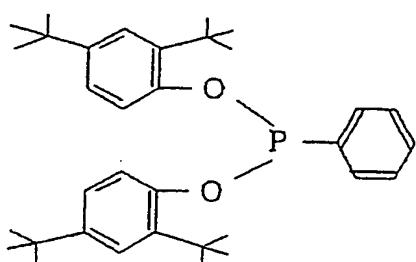
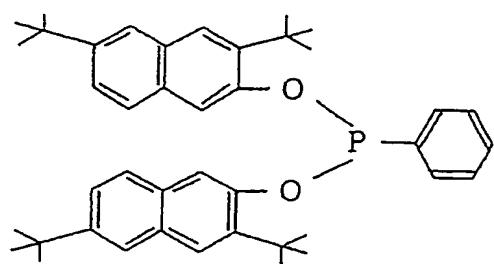
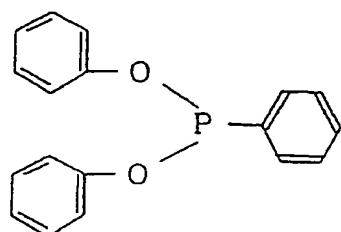
一般式(III')中、 $R^3$ の定義は一般式(III)中の $X^3$ の定義と同じであり、 $A_{r^{15}}$ 及び $A_{r^{16}}$ で表わされる芳香族炭化水素基は、置換又は未置換の炭素数6～30のアリール基である。

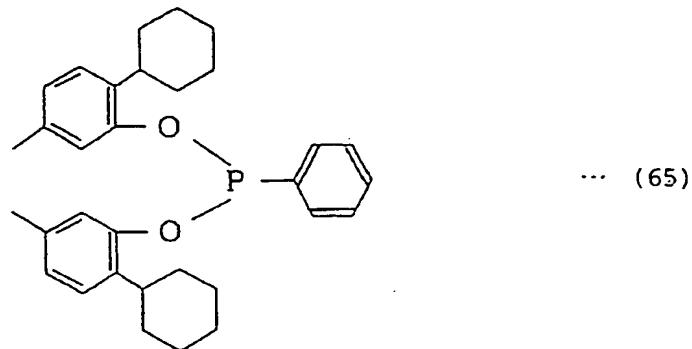
$R^3$ として具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、2-エチルフェニル基、2-i-プロピルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられ、中でもフェニル基、2-i-プロピルフェニル基が好適である。

$A_{r^{15}}$ 及び $A_{r^{16}}$ として具体的には、フェニル基、2,4-ジ-t-ブチルフェニル基、2-t-ブチル-4-メトキシフェニル基、2-シクロヘキシル-4-メチルフェニル基、4-シアノ-2-メトキシフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、1-ナフチル基、9-フェナンチル基、3,6-ジ-t-ブチル-2-ナフチル基等が挙げられる。中でも $A_{r^{15}}$ 及び $A_{r^{16}}$ としては、フェニル基、2,4-ジ-t-ブチルフェニル基、3,6-ジ-t-ブチル-2-ナフチル基が好適である。ここで $A_{r^{15}}$ 及び $A_{r^{16}}$ のうち少なくとも一方は置換基を有する芳香族炭化水素基であるのが好ましい。

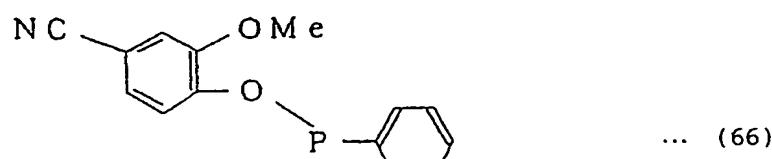
$R^3$ 、 $A_{r^{15}}$ 及び $A_{r^{16}}$ の置換基としては炭素数1～30、好ましくは1～8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～22、好ましくは6～14のアリール基、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素数7～30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシリル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの置換基は、 $R^3$ 、 $A_{r^{15}}$ 及び $A_{r^{16}}$ のそれぞれの炭化水素基に対して1～3個置換していくてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なっていてもよい。

一般式(III')で表わされる非環状ホスホナイト化合物の代表例を次に示す。

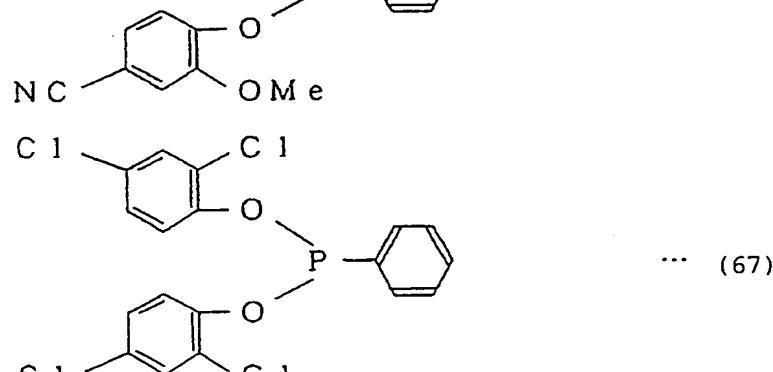




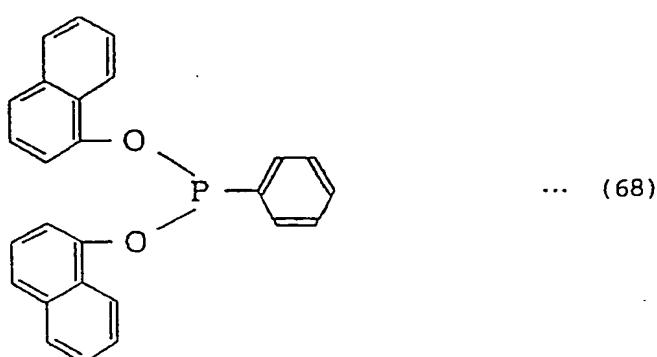
... (65)



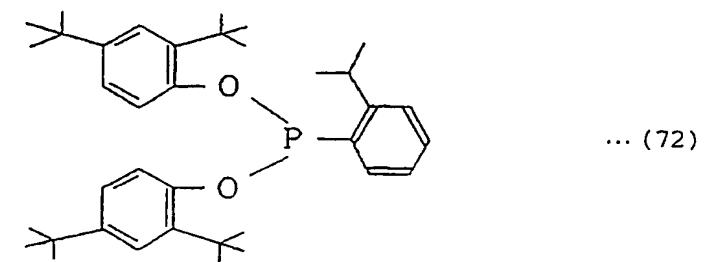
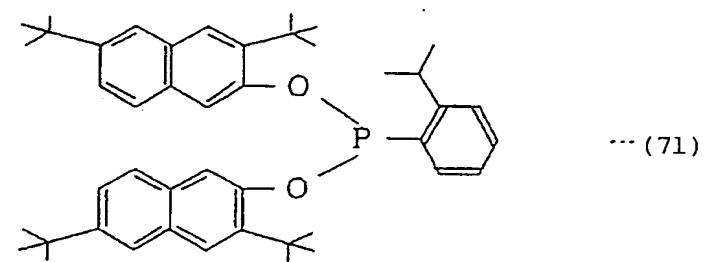
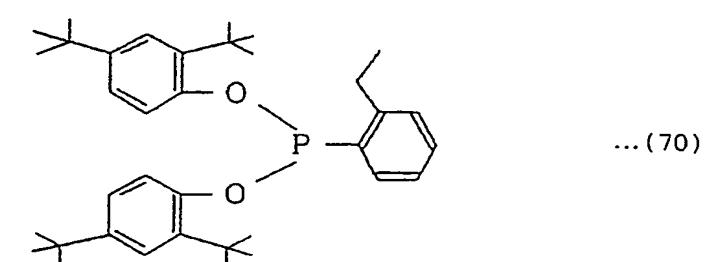
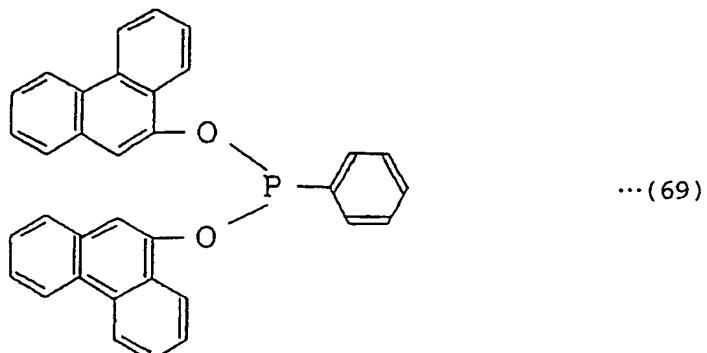
... (66)



... (67)



... (68)

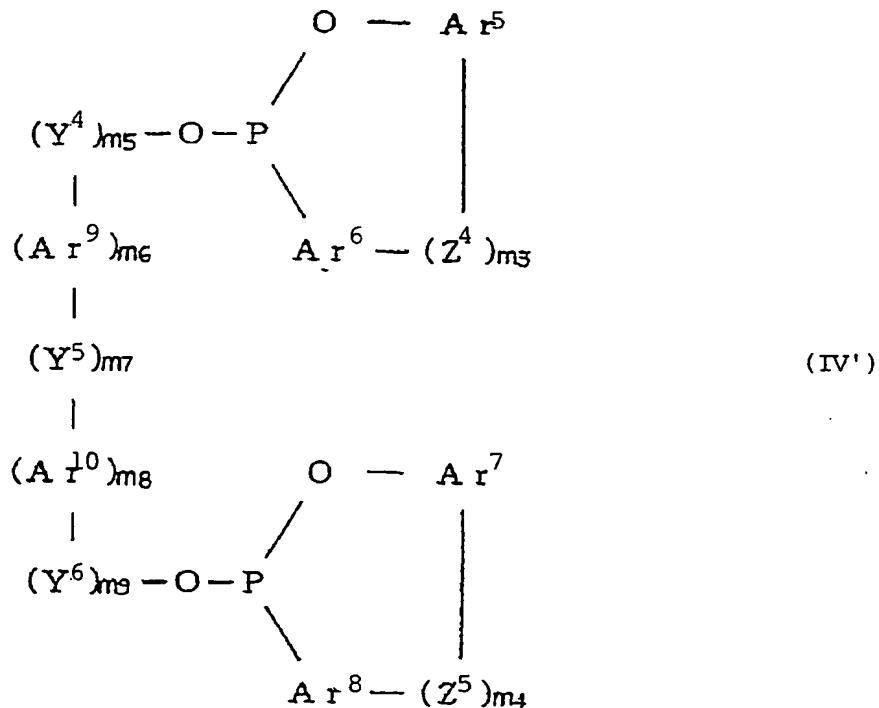


本発明で使用される一般式(IV)で表される二座環状ホスホナイト化合物とは、分子中にC-P-O結合を含む環構造を有する二座ホスホナイト化合物を意味する。

一般式(IV)中のQ<sup>3</sup>で表わされる置換又は非置換の2価の炭化水素基は、炭素数1～30のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、炭素数6～30のアリーレン基、及びそれら複数個の組み合わせからなる有機基等が例示される。

X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>で表わされる置換又は非置換の2価の炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、炭素数6～30のアリーレン基等が例示され、具体的にはメチレン基、エチレン基、1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基等が例示される。X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、Q<sup>3</sup>、Q<sup>4</sup>及びQ<sup>5</sup>の置換基としては炭素数1～30、好ましくは1～8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～22、好ましくは6～14のアリール基、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素数7～30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの置換基は、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>及びX<sup>7</sup>のそれぞれの炭化水素基に対して1～4個置換していくてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なるっていてもよい。Q<sup>4</sup>及びQ<sup>5</sup>は置換または非置換のメチレン基であり、m1及びm2は0又は正の整数を表わし、m1及びm2が共に0であるのが好ましい。

一般式(IV)で表わされるホスホナイト化合物の中でも、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、及びX<sup>7</sup>が芳香族炭化水素基である下記一般式(IV')で示される化合物が好ましい。



(式中、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 及び $\text{Ar}^{10}$ はそれぞれ置換又は非置換の2価の芳香族炭化水素基を表わす。また、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 及び $\text{Y}^6$ はそれぞれ置換又は非置換の2価の炭化水素基を表わし、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 及び $\text{Y}^6$ 上の置換基同士がさらに結合を形成していくてもよい。 $\text{Z}^4$ 及び $\text{Z}^5$ はそれぞれ置換又は非置換のメチレン基を表わし、 $m3$ 、 $m4$ 、 $m5$ 、 $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ 及び $m9$ はそれぞれ0又は正の整数を表わす。)

上記一般式(IV')中、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 及び $\text{Y}^6$ で表わされる炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基が挙げられ、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 及び $\text{Ar}^{10}$ で表わされる芳香族炭化水素基としては、置換又は非置換の炭素数6～30の2価のアリーレン基、たとえば1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基が挙げられる。

また、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^8$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 、 $\text{Z}^4$ 及び $\text{Z}^5$ の置換基としては、前記一般式(IV)中の $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$ 及

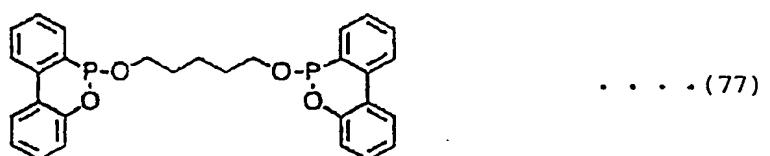
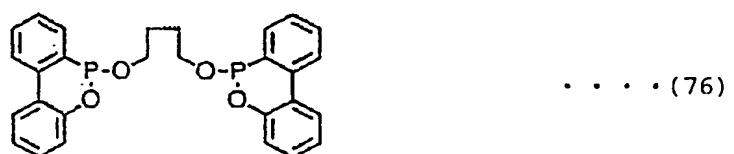
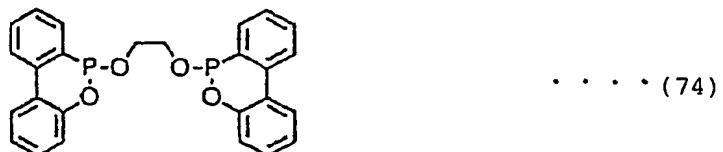
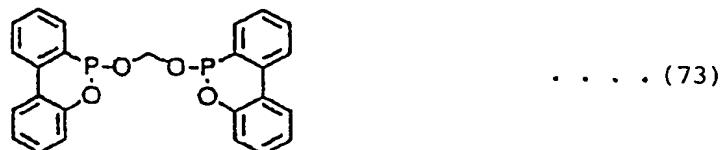
びQ<sup>5</sup>の置換基として例示されたものが挙げられる。

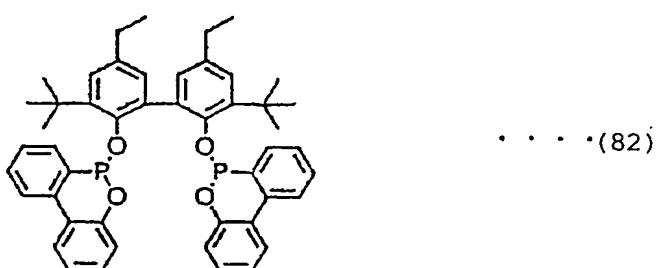
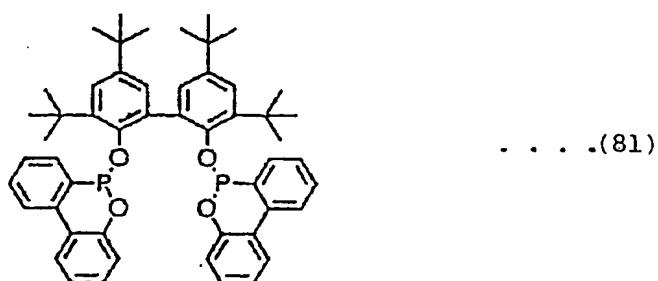
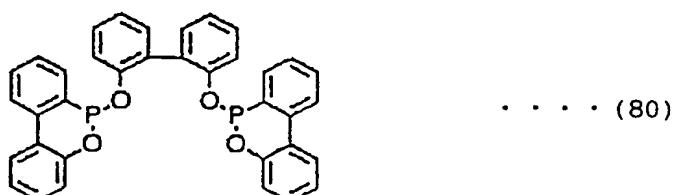
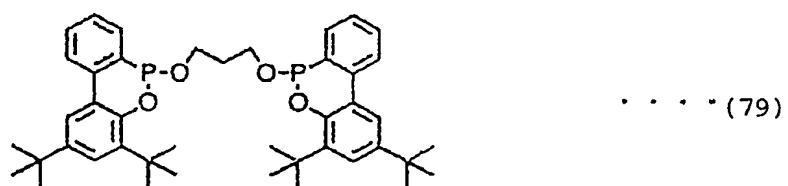
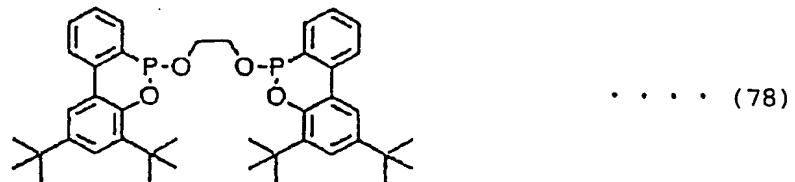
これらのうち、m3、m4、m5、m6、m7、m8及びm9は0もしくは1であることが好ましい。2価の基(Y<sup>4</sup>) m5-(Ar<sup>9</sup>) m6-(Y<sup>5</sup>) m7-(Ar<sup>10</sup>) m8-(Y<sup>6</sup>) m9として具体的には、メチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 2'-ビフェニレン基、4, 5-アントリレン基、4, 5-フェナントリレン基、3, 3'-ジメチル-2, 2'-ビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニレン基、2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基、1, 1'-(2, 2'-ビナフチレン)基、3, 3', 6, 6'-テトラ-t-ブチル-2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基、3, 3'-ジメチル-2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基、1, 2-ジメチレンベンゼン基、1, 3-ジメチレンベンゼン基、1; 4-ジメチレンベンゼン基、1, 2-ジメチレンナフタレン基、2, 3-ジメチレンナフタレン基、2, 2'-ジメチレンビフェニル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-t-ブチル-2, 2'-ジメチレンビフェニル基、3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメトキシ-2, 2'-ジメチレンビフェニル基、2, 2'-ジメチレン-(1, 1'-ビナフタレン)基、2, 2'-ジメチレン-3, 3', 6, 6'-テトラ-t-ブチル-(1, 1'-ビナフタレン)基、4, 5-ジメチレンフェナントレン基、2-メチレンフェニル基、2-t-ブチル-6-メチレンフェニル基等が挙げられる。

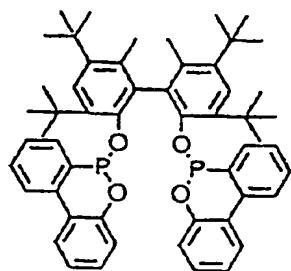
また、m3及びm4は好ましくは0又は1であり、m3及びm4が共に0であるのがより好ましい。2価の基Ar<sup>5</sup>-(Z<sup>4</sup>) m3-Ar<sup>6</sup>及びAr<sup>7</sup>-(Z<sup>5</sup>) m4-Ar<sup>8</sup>として具体的には、2, 2'-ビフェニレン基、3, 5-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニレン基、5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビフェニレン基、3-フェニル-2, 2'-ビフェニレン基、3-シクロヘキシル-2, 2'-ビフェニレン基、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビフェニレン基、4, 4'-t-ブチル-2, 2'-ビフェニレン基、3-メチル-2, 2'-ビフェニレン基、5-メチル-2, 2'-ビ

フェニレン基、5-(2-フェニルエチル)-2, 2'-ビフェニレン基、5-メトキシ-2, 2'-ビフェニレン基、4-メチル-2, 2'-ビフェニレン基、4-t-ブチル-2, 2'-ビフェニレン基、2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基、3-メチル-2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基、3-t-ブチル-2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基、3, 6, 3', 6'-テトラ-t-ブチル-2, 2'-(1, 1'-ビナフチレン)基等が挙げられる。(ただしそれぞれ、「」の無い数字はAr<sup>5</sup>及びAr<sup>7</sup>上の置換位置を、「」のある数字はAr<sup>6</sup>及びAr<sup>8</sup>上の置換位置を表わす。) 中でも2, 2'-ビフェニレン基、3, 5-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニレン基が好適である。

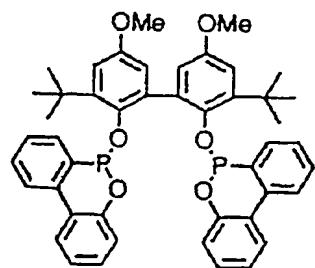
一般式(IV')で表わされる二座環状ホスホナイト化合物の代表例を次に示す。



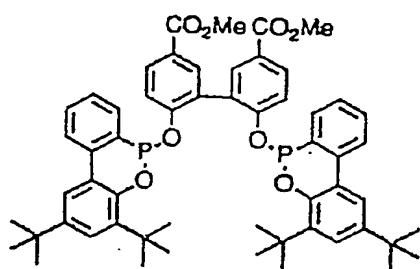




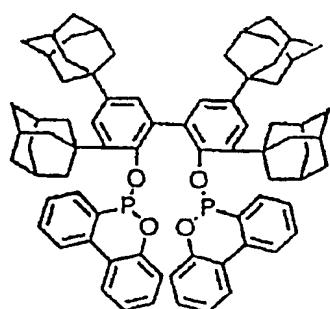
(83)



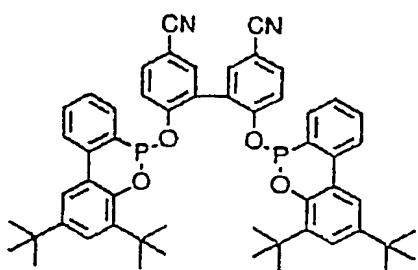
(84)



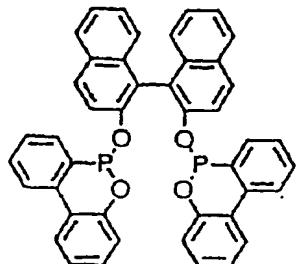
(85)



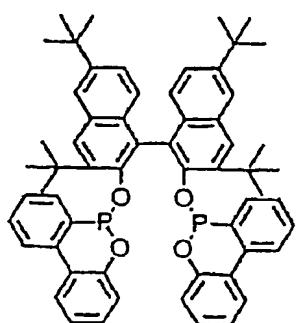
(86)



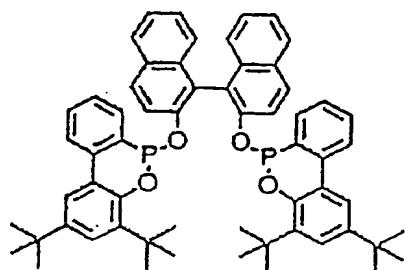
(87)



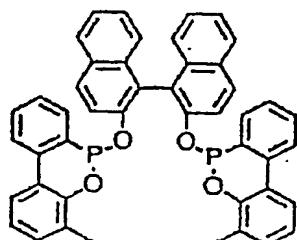
..... (88)



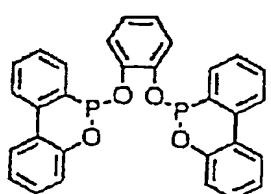
..... (89)



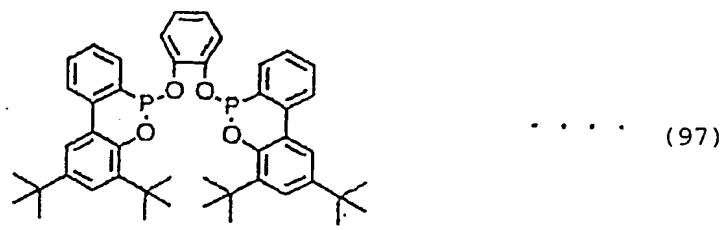
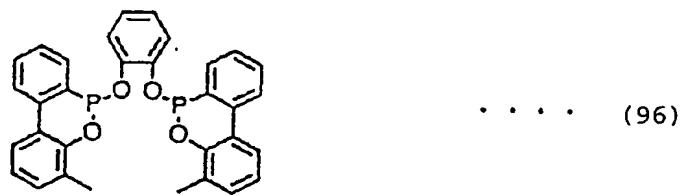
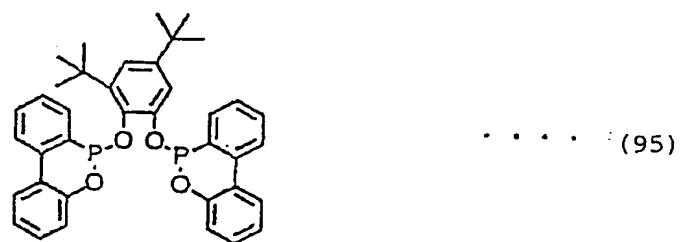
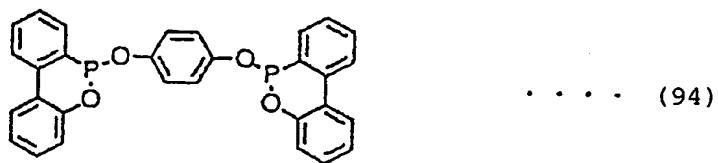
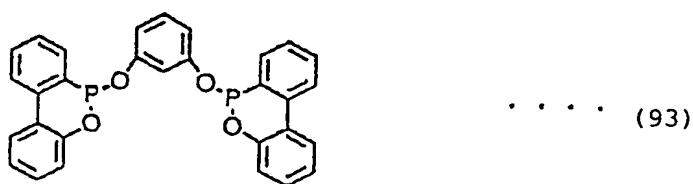
..... (90)

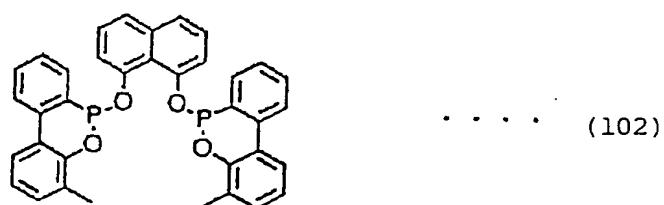
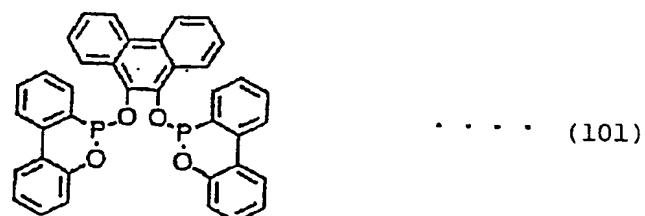
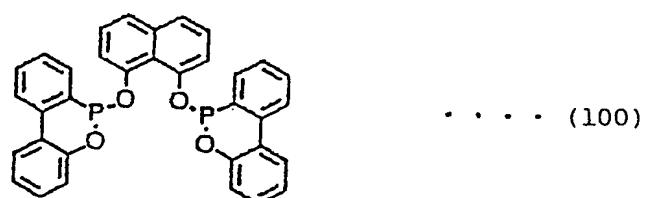
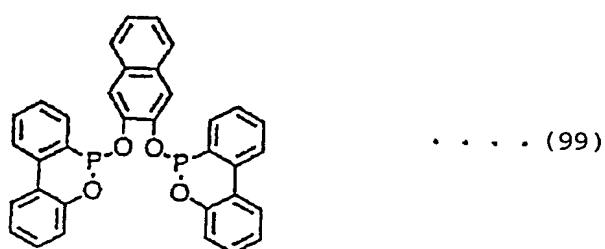
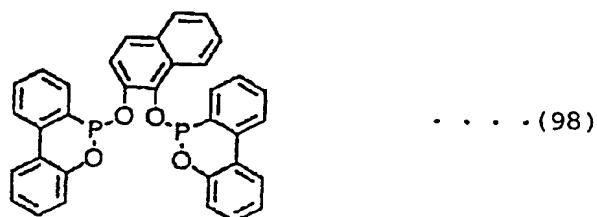


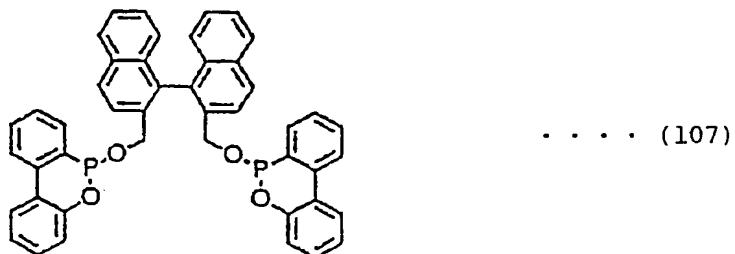
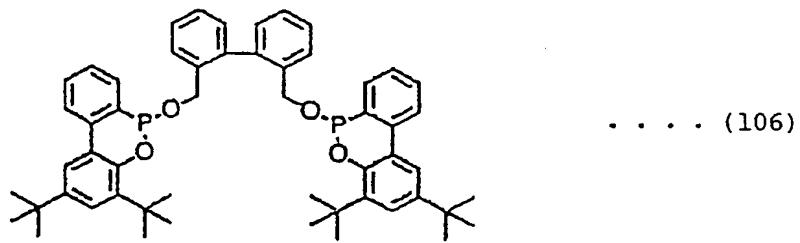
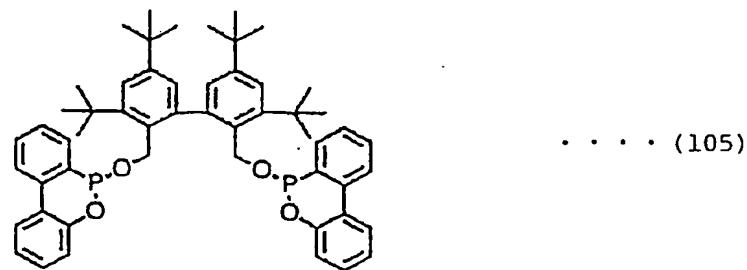
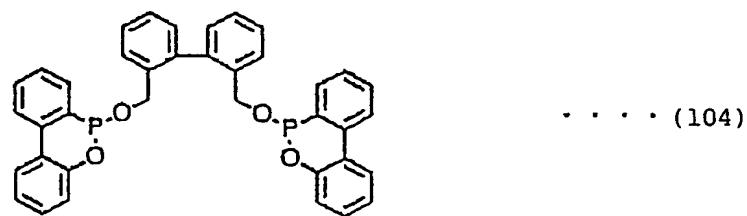
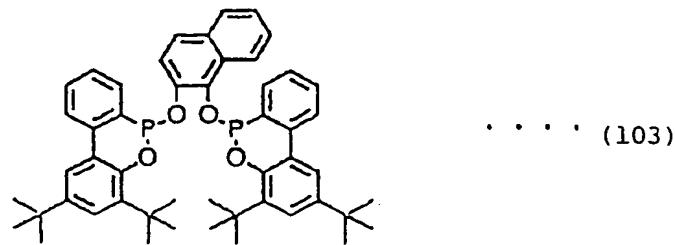
..... (91)

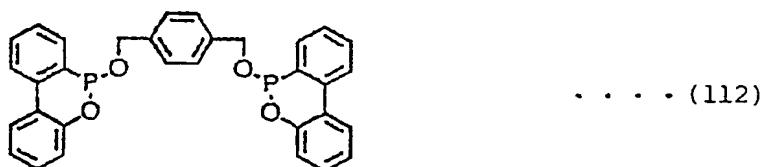
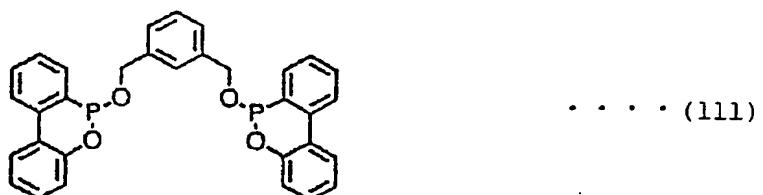
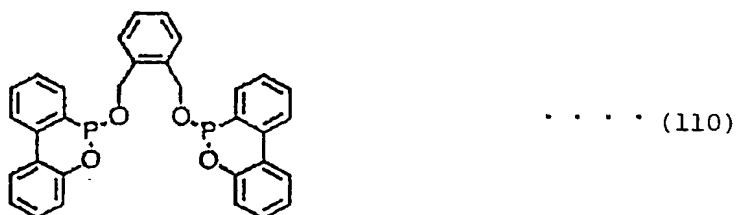
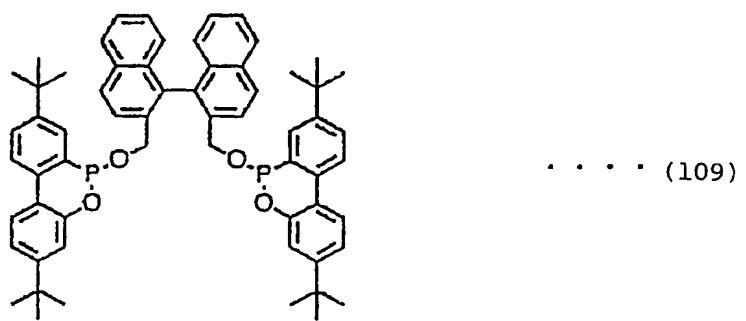
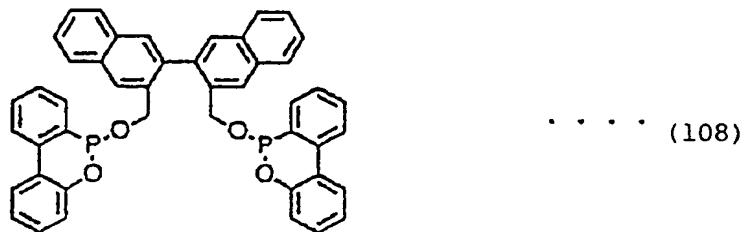


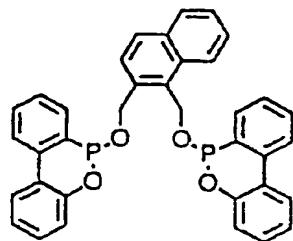
..... (92)



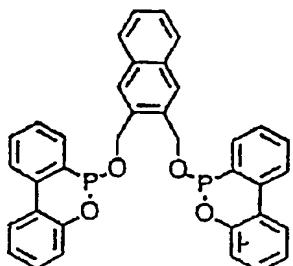




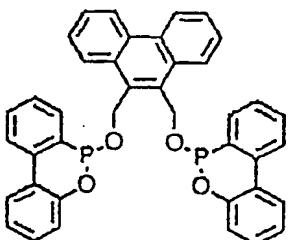




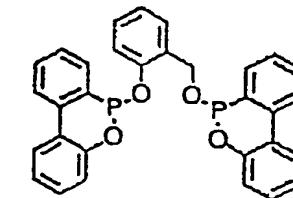
(113)



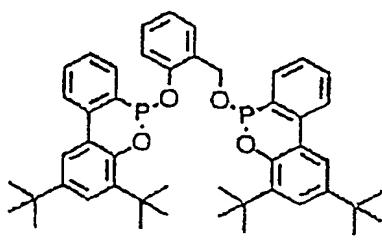
(114)



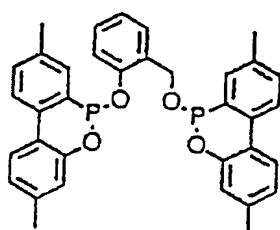
(115)



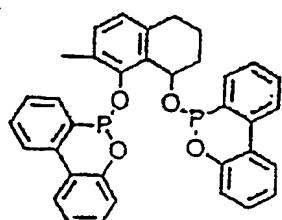
(116)



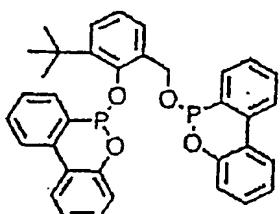
(117)



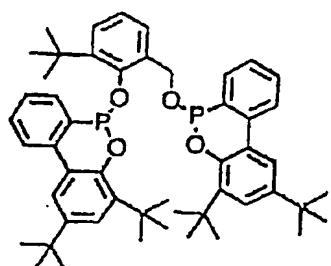
(118)



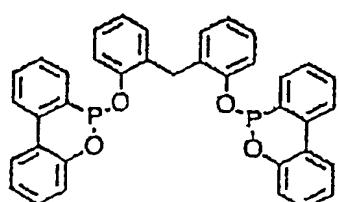
(119)



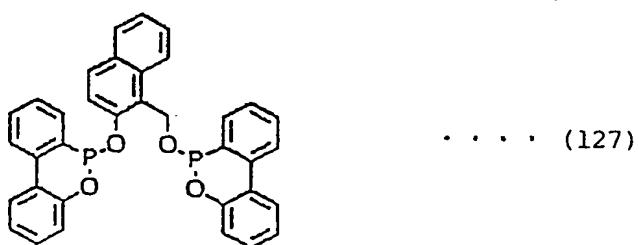
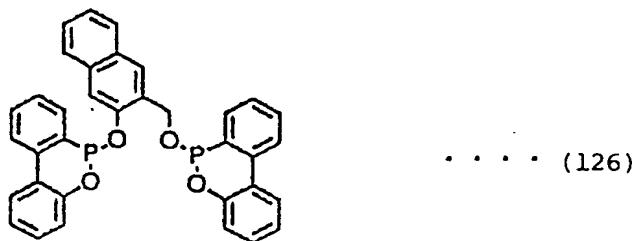
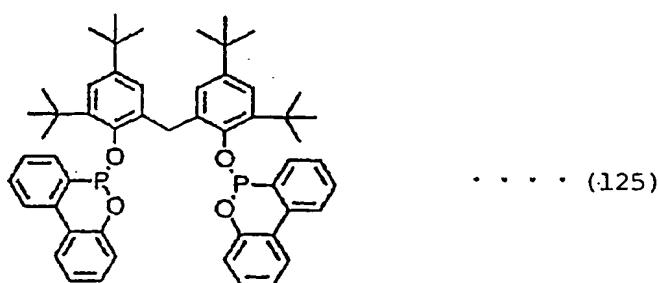
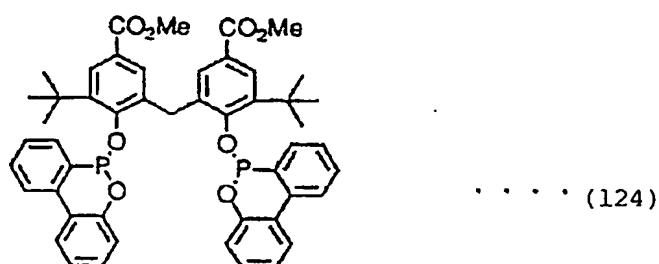
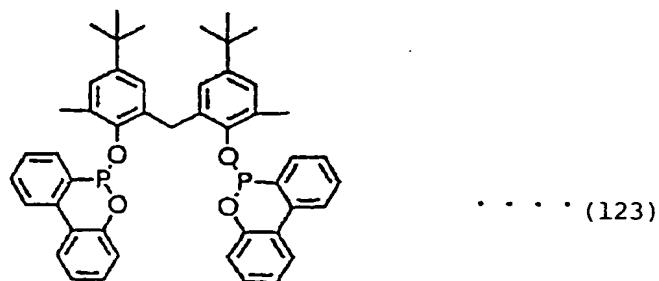
(120)



(121)



(122)



本発明で使用する一般式 (V) で表される二座非環状のホスホナイト化合物において、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ および $X^{11}$ は、それぞれ置換又は非置換の炭化水素基を表わし、これら相互の間には結合が形成されていないものとする。炭化水素基としては炭素数 1 ~ 30 の分岐があつてもよいアルキル基、シクロアルキル基、分岐があつてもよいアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 30 のアリール基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、1-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が例示される。

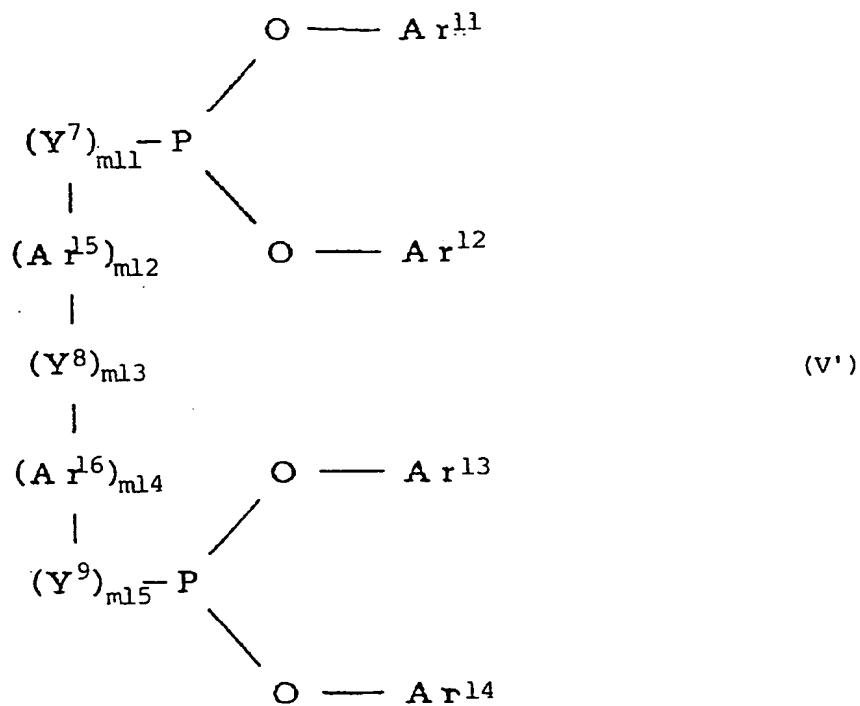
$Q^6$ で表される 2 倍の有機基としては末端が酸素原子でない 2 倍の有機基が用いられ、例えば、置換又は非置換の 2 倍の炭化水素基等が挙げられる。

上記  $Q^6$  で表わされる置換又は非置換の 2 倍の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 30 を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、炭素数 6 ~ 30 を有するアリーレン基および、それら複数個の組み合わせからなる有機基等が例示される。

$X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 及び $Q^6$ で表される炭化水素基の置換基としては、炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 8 のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数 6 ~ 22、好ましくは 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 30 のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基であるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、1-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が例示される。これらの置換基は、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 及び $Q^6$ のそれぞれの炭化水素基に対して 1 ~ 5 個置換していくてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも

異なっていてもよい。

一般式 (V) で表わされる化合物のうちでは、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ が芳香族炭化水素基である下記一般式 (V') で示される非環状ホスホナイト化合物が好ましい。



(式中、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{13}$ 及び $Ar^{14}$ は、それぞれ置換又は非置換の芳香族炭化水素基を表わし、 $Ar^{15}$ 及び $Ar^{16}$ はそれぞれ置換又は非置換の2価の芳香族炭化水素基を表わし、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 及び $Y^9$ はそれぞれ芳香族炭化水素基でない置換又は非置換の2価の有機基を表す。また、 $m_{11}$ 、 $m_{12}$ 、 $m_{13}$ 、 $m_{14}$ 及び $m_{15}$ はそれぞれ0又は正の整数を表す。)

一般式 (V') 中、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{13}$  及び $Ar^{14}$ で表わされる芳香族炭化水素基は、置換又は非置換の炭素数6～30のアリール基であり、 $Ar^{15}$ 及び $Ar^{16}$ で表わされる2価の芳香族炭化水素基は、置換又は非置換の炭素数6～30のアリーレン基であり、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 及び $Y^9$ で表わされる2価の有機基は、置換又は非置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、イミノ基、カルボニル

イミノ基、置換又は非置換の硫黄原子、置換又は非置換のシリレン基である。

$A_r^{11}$ 、 $A_r^{12}$ 、 $A_r^{13}$ 、 $A_r^{14}$ 、 $A_r^{15}$ 、 $A_r^{16}$ 、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 及び $Y^9$ の置換基としては炭素数1～30、好ましくは1～8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～22、好ましくは6～14のアリール基、炭素数1～30、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素数7～30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの置換基は、 $A_r^{11}$ 、 $A_r^{12}$ 、 $A_r^{13}$ 及び $A_r^{14}$ のそれぞれの炭化水素基に対して1～5個置換してもよく、 $A_r^{15}$ 及び $A_r^{16}$ のそれぞれの炭化水素基に対して1～4個置換してもよく、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 及び $Y^9$ のそれぞれの炭化水素基に対して1～2個置換してもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なっていてもよい。また、 $A_r^{15}$ 、 $A_r^{16}$ 、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 及び $Y^9$ 上の置換基同士はそれぞれ互いに結合を形成していてもよい。

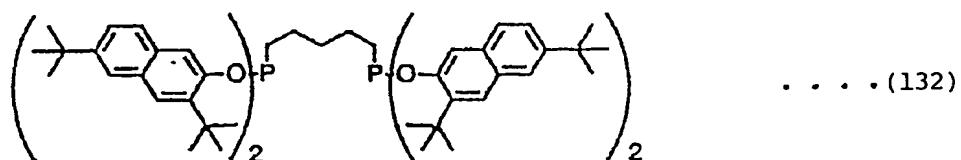
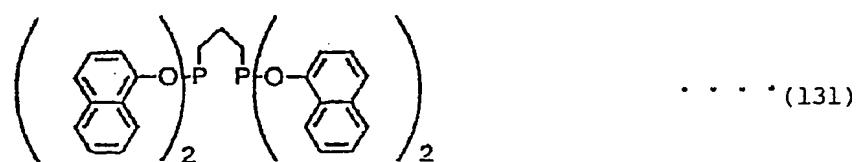
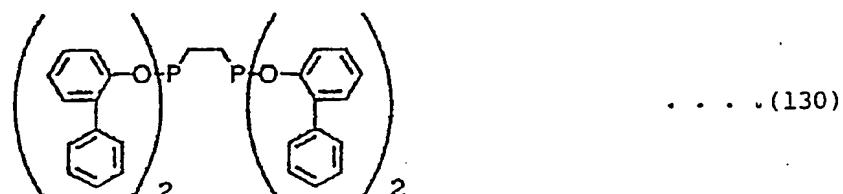
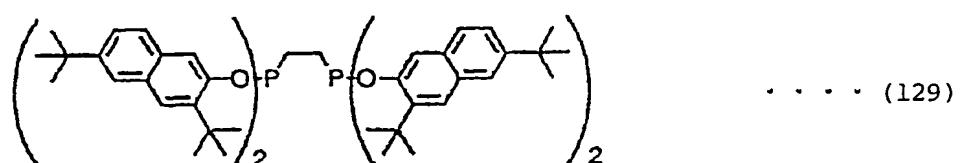
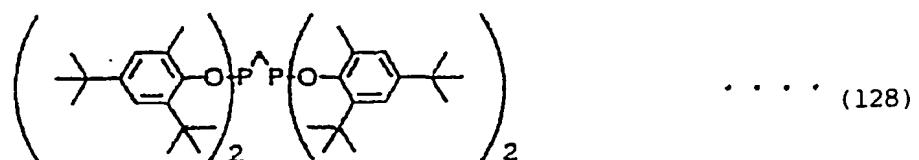
$A_r^{11}$ 、 $A_r^{12}$ 、 $A_r^{13}$ 及び $A_r^{14}$ として具体的には、フェニル基、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル基、2-シクロヘキシル-4-メチルフェニル基、4-シアノ-2-メトキシフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナンチル基、3, 6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル基等が挙げらる。中でも $A_r^{11}$ 、 $A_r^{12}$ 、 $A_r^{13}$ 及び $A_r^{14}$ としてはフェニル基、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3, 6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル基が好適である。

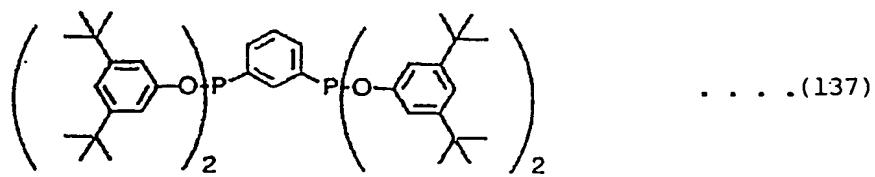
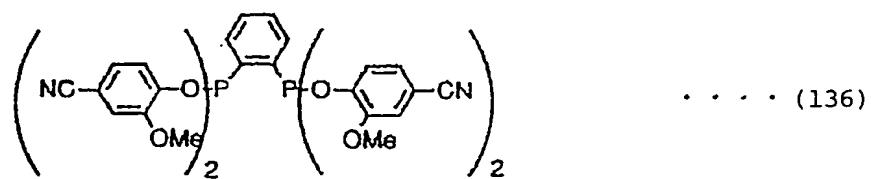
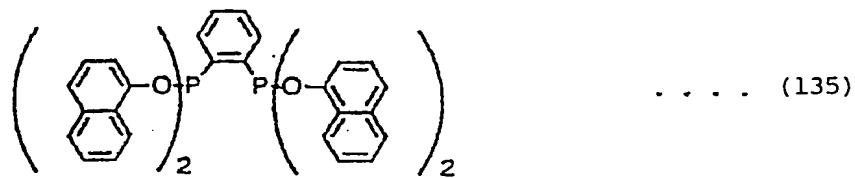
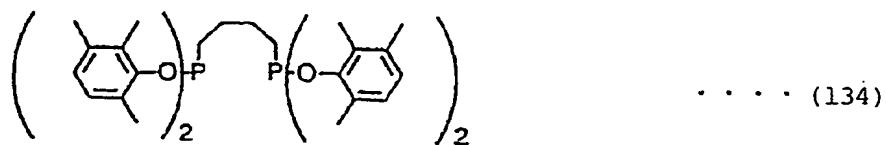
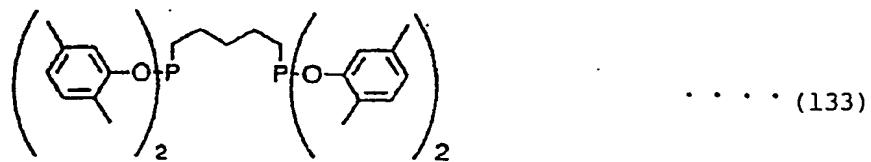
また、m11、m12、m13、m14及びm15は0もしくは1が好ましい。

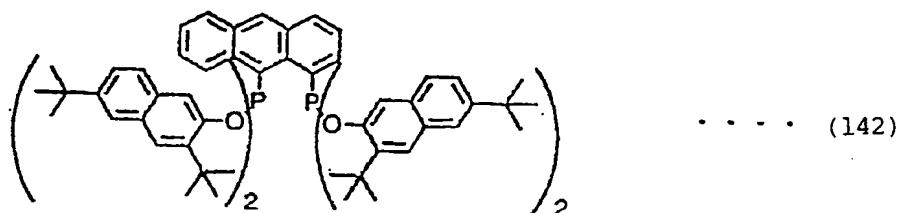
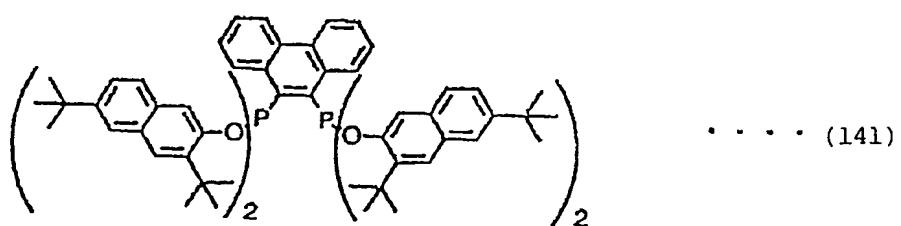
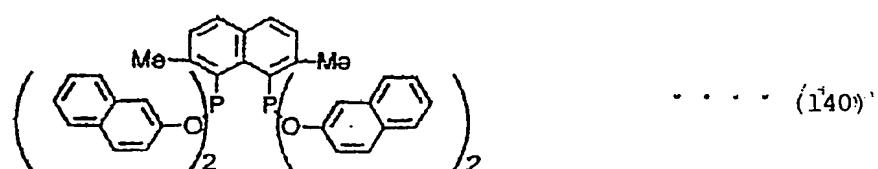
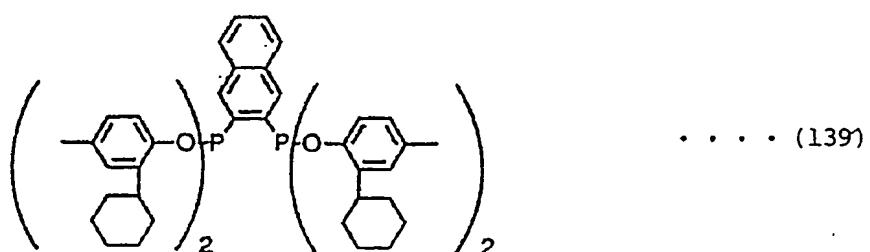
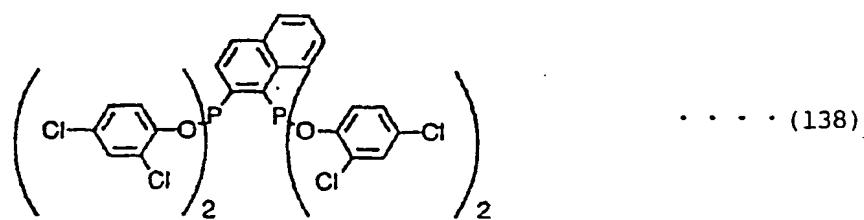
( $Y^7$ ) m11- ( $A_r^{15}$ ) m12- ( $Y^8$ ) m13- ( $A_r^{16}$ ) m14- ( $Y^9$ ) m15で表される2価の基は末端が酸素原子でない2価の基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 2'-ビフェニレン基、4, 5-アントリレン基、4, 5-フェナントリレン基、3, 3'-ジメチル-

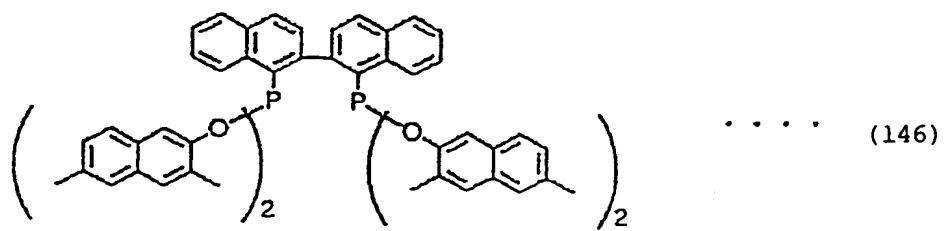
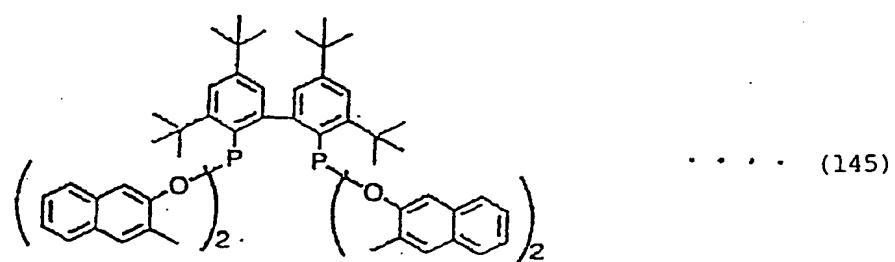
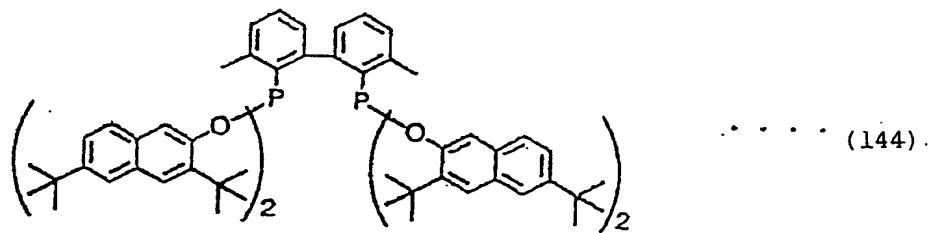
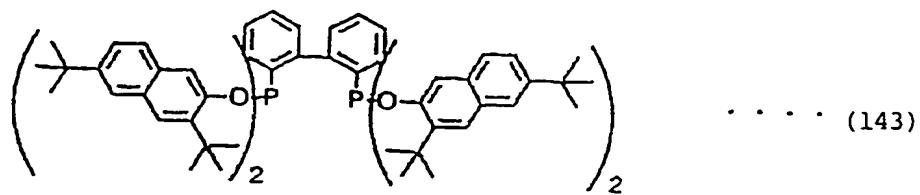
2、2' -ビフェニレン基、3, 3', 5, 5' -テトラ-t-ブチル-2, 2' -ビフェニレン基、2, 2' -(1, 1' -ビナフチレン) 基、1, 1' -(2, 2' -ビナフチレン) 基、3, 3', 6, 6' -テトラ-t-ブチル-2, 2' -(1, 1' -ビナフチレン) 基、3, 3' -ジメチル-2, 2' -(1, 1' -ビナフチレン) 基、1, 2-ジメチレンベンゼン基、1, 3-ジメチレンベンゼン基、1, 4-ジメチレンベンゼン基、1, 2-ジメチレンナフタレン基、2, 3-ジメチレンナフタレン基、2, 2' -ジメチレンビフェニル基、3, 3', 5, 5' -テトラ-t-ブチル-2, 2' -ジメチレンビフェニル基、3, 3' -ジー-t-ブチル-5, 5' -ジメトキシ-2, 2' -ジメチレンビフェニル基、2, 2' -ジメチレン-(1, 1' -ビナフタレン) 基、2, 2' -ジメチレン-3, 3', 6, 6' -テトラ-t-ブチル-(1, 1' -ビナフタレン) 基、4, 5-ジメチレンフェナントレン基、2-メチレンフェニル基、2-t-ブチル-6-メチレンフェニル基等が例示される。

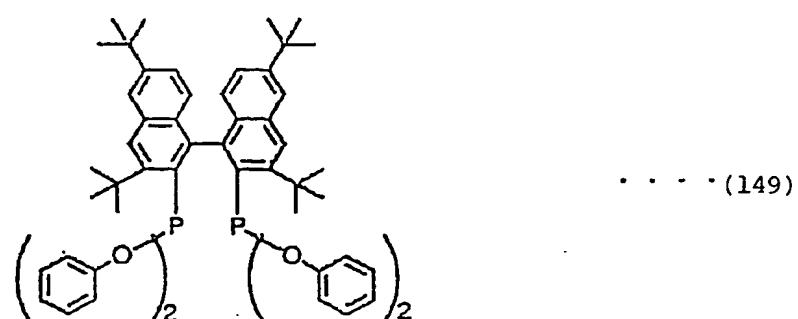
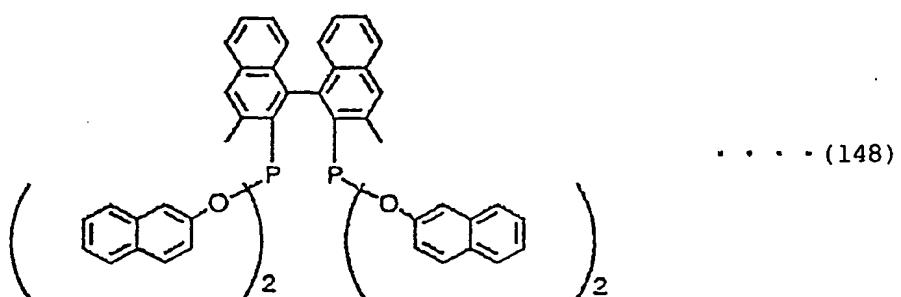
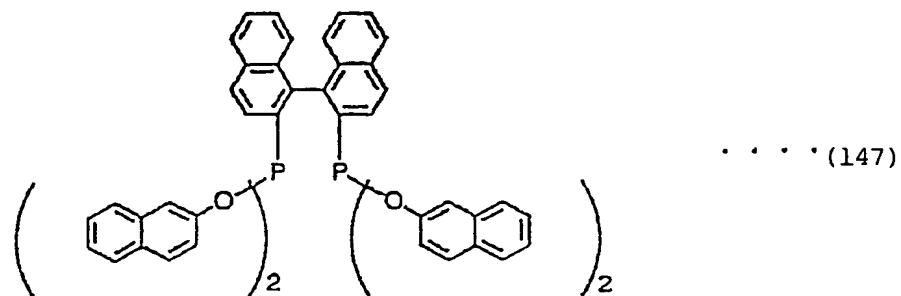
一般式(V')で表わされる二座非環状ホスホナイト化合物の代表例を次に示す。

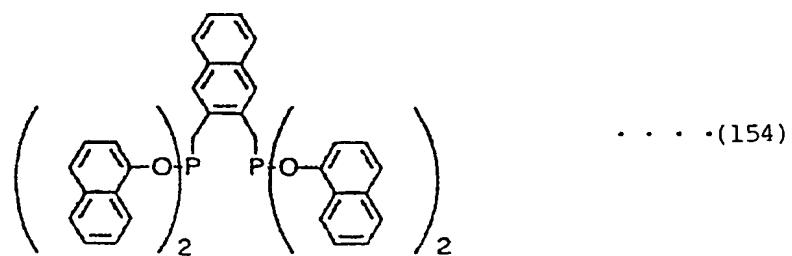
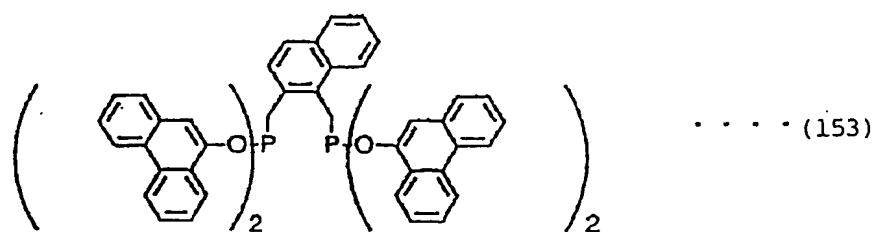
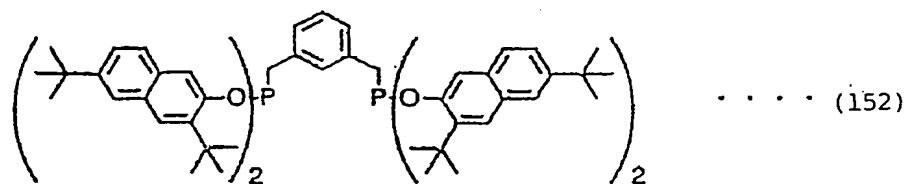
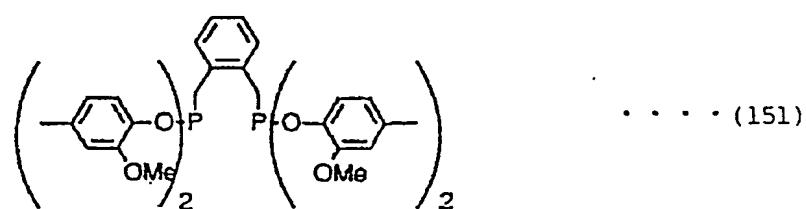
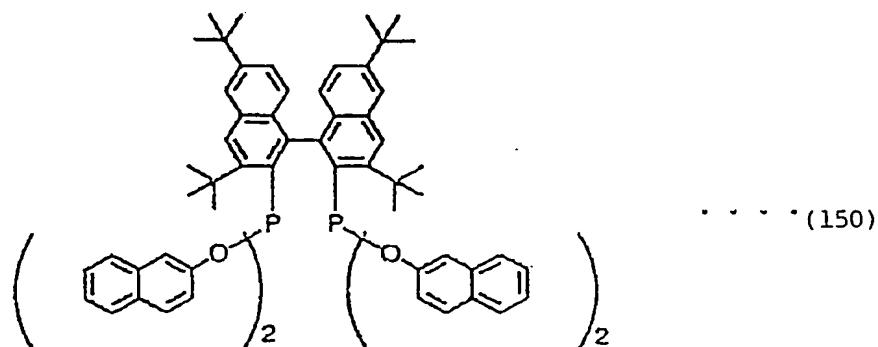


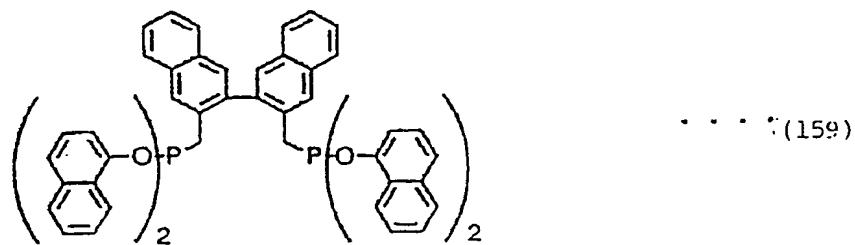
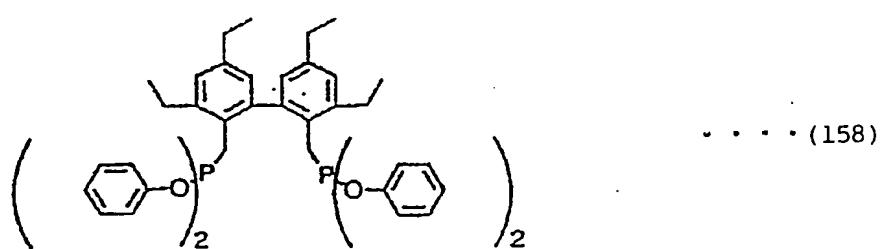
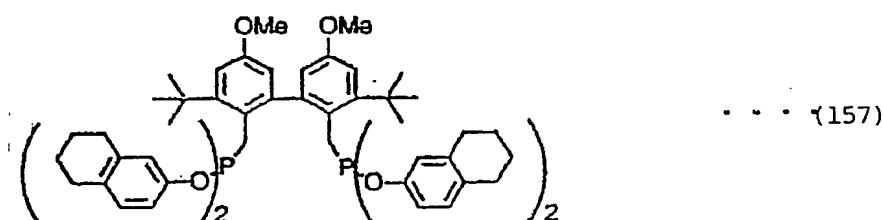
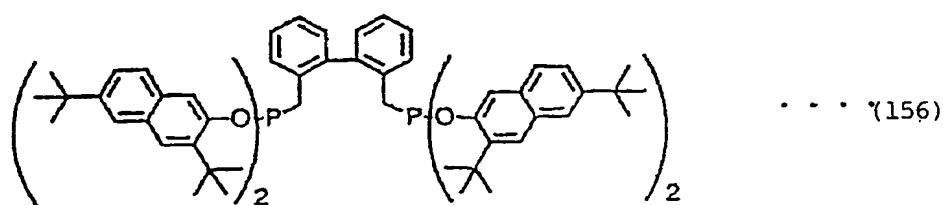
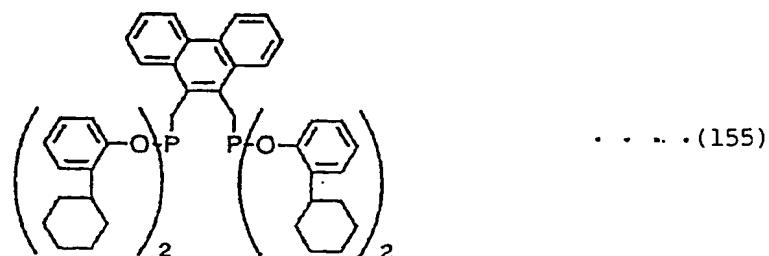


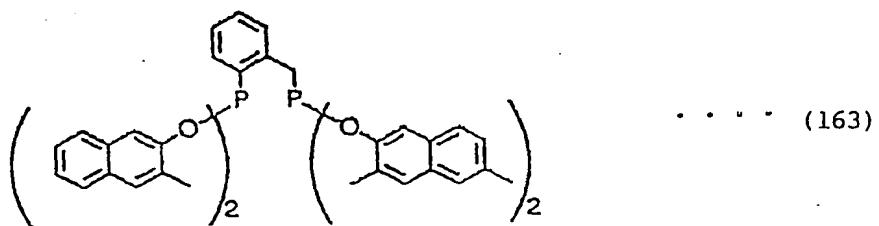
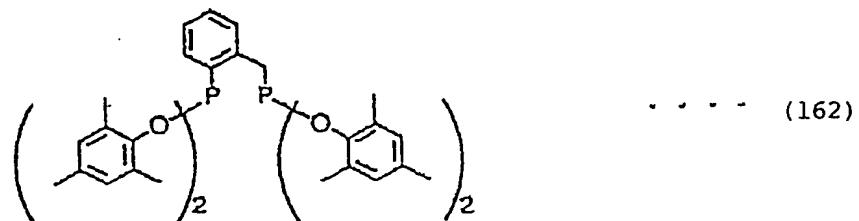
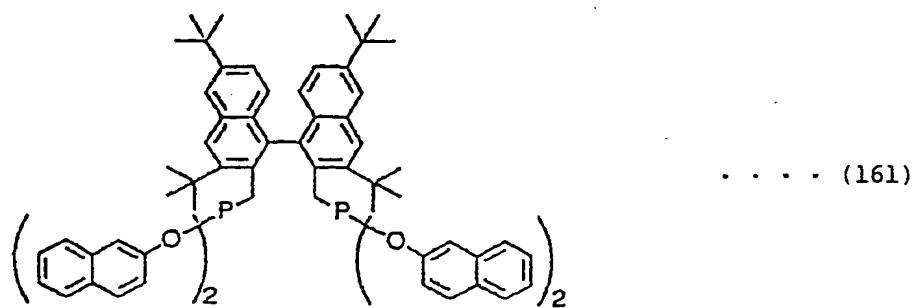
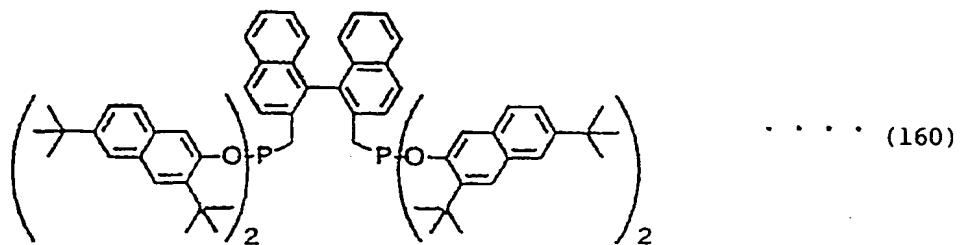


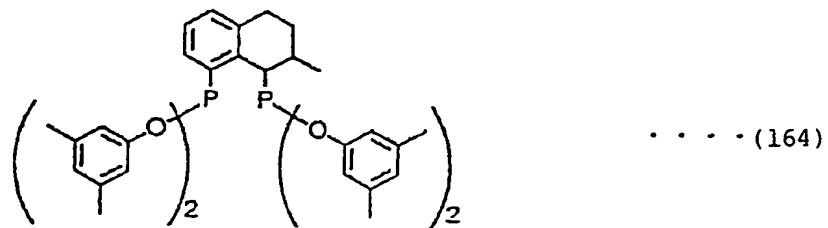




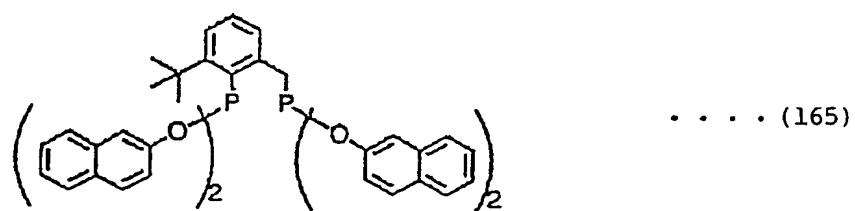




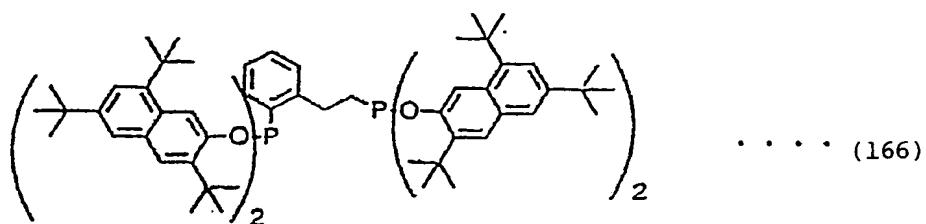




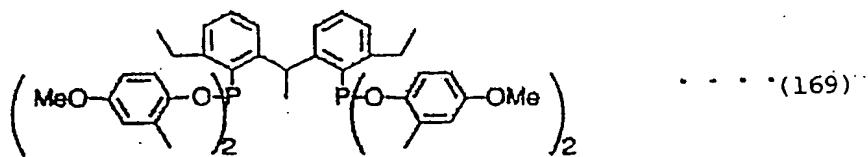
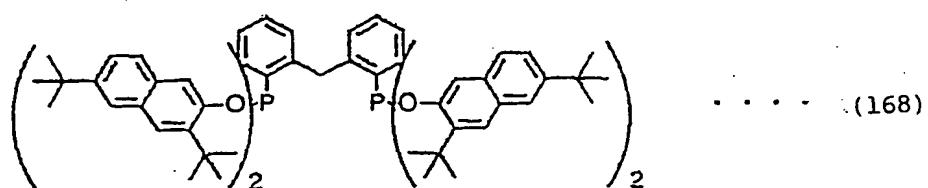
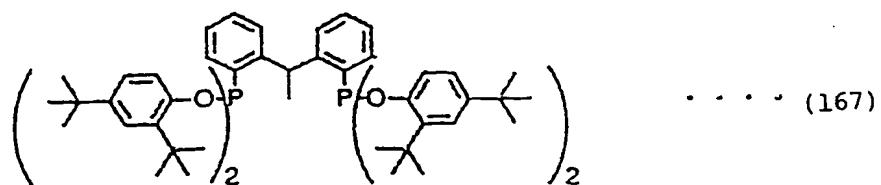
... (164)



... (165)



... (166)



本発明によるヒドロホルミル化法の特徴は、リン配位子として従来用いられてきたホスフィン化合物やホスファイト化合物に替わり、特定構造を有する一般式(I) - (V) のいずれかの環状または非環状、特に二座環状または二座非環状ホスホナイト化合物を用いる点にある。ホスホナイト化合物は、リン原子の3つの置換基のうち、一つの置換基のみがP-C結合を有し、他の2つの置換基がP-O結合を有する化合物であり、この化合物の構造がヒドロホルミル化反応生成物の生成比に重要な影響を与える。また、ホスホナイト化合物の場合、リン原子に電気陰性度の大きく異なる酸素原子と炭素原子の両方が結合していることが、リン原子の電子的状態に影響を及ぼしており、この環境の変化は<sup>31</sup>P核磁気共鳴分光光度法(<sup>31</sup>P NMR法)の測定における化学シフトの差によって観察し得る。また、本発明の特定構造を有するホスホナイト化合物のうち、特に一般式(IV')で示される二座環状ホスホナイト化合物または一般式(V')で示される二座非環状ホスホナイト化合物は、配位子としての高い安定性を有し、それにより、反応速度の向上がもたらされるという利点がある。

本発明の、上記特定のホスホナイト化合物を用いたヒドロホルミル化反応においては、既存のホスフィン化合物やホスファイト化合物を用いた場合に比較して、高い反応活性、高い生成物の直鎖異性体選択性及び副反応であるオレフィンの還元反応の抑制が発現される。特に副反応であるオレフィンの還元反応は顕著に抑制され、これは前述したように、上記ホスホナイト化合物のリン原子の電子状態が、既存のホスフィン化合物やホスファイト化合物の電子状態とは大きく異なることに起因するものと考えられる。また、上記ホスホナイト化合物は1つのP-C結合と2つのP-O結合を有するため、ホスフィンやホスファイト等の配位子とは立体効果が異なり、その結果、既存の配位子とは異なる反応活性、選択性及びオレフィン還元性を発現するものと考えられる。

本発明のヒドロホルミル化反応において、反応原料として使用されるオレフィン性化合物は、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも一つ有する有機化合物であれば特に制限は無く、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、ヘキサジエン、オクテン、オクタジエン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、イコセン、ドコセン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチ

レン、シクロヘキセン、および、プロピレンーブテン混合物、n-ブテン-2-ブテン-1-イソブチレン混合物、n-ブテン-2-ブテン-1-イソブチレン-ブタジエン混合物等の低級オレフィン混合物、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体～四量体のようなオレフィン性オリゴマー異性体混合物等のオレフィン性炭化水素、アクリロニトリル、アリルアルコール、1-ヒドロキシー-2-, 7-オクタジエン、3-ヒドロキシー-1-, 7-オクタジエン、オレイルアルコール、1-メトキシー-2-, 7-オクタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、オレイン酸メチル等のヘテロ原子基置換オレフィン類等が挙げられる。

本発明に使用される第VII族金属化合物としては第VII族金属である、ロジウム、コバルト、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、及びこれらの混合物より選ばれる金属の化合物が挙げられる。好ましい金属の種類としてはロジウム、コバルト、白金が挙げられ、特に好ましいのはロジウムである。ロジウム化合物としては、例えば、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、ギ酸ロジウム、塩化ロジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸カリウムのようなロジウムの無機酸塩または有機酸塩、アルミナ、シリカ、活性炭などの担体に担持されたロジウム金属、ロジウムジカルボニルアセチルアセトナートのようなロジウムのキレート性化合物、テトラロジウムドデカカルボニル、ヘキサロジウムヘキサデカカルボニル、 $\mu$ ,  $\mu'$ -ジクロロロジウムテトラカルボニル、 $[Rh(OAc)(CO)]_2$  ( $A_c$ はアセチル基、 $COD$ は1, 5-シクロオクタジエンをそれぞれ表わす。)、 $[Rh(\mu-S-t-Bu)(CO)]_2$ のようなロジウムのカルボニル錯化合物が挙げられる。その他の第VII族金属化合物としては、例えば、ジコバルトオクタカルボニル、ステアリン酸コバルト等のコバルト化合物、白金酸、ヘキサクロロ白金酸ナトリウム、第二白金酸カリウム等の白金化合物、三塩化イリジウム、イリジウムカルボニル等のイリジウム化合物、三塩化ルテニウム、テトラアンミンヒドロキソクロロルテニウムクロリド等のルテニウム化合物等が挙げられる。また、第VII族金属化合物の添加形態は特に制限されない。

第VII族金属化合物の使用量は特に制限されるものではなく、触媒活性及び経済性等から考慮される限界はあるが、通常ヒドロホルミル化反応帯域における濃度

が金属原子換算で、反応溶媒 1 リットルに対し 0. 05 mg ~ 5 g、好ましくは 0. 5 mg ~ 1 g の範囲から選ばれる。

本発明においてホスホナイト化合物は、予め上記の第VII族金属化合物と錯体を形成させて用いることができる。ホスホナイト化合物を含む第VII族金属錯体は、第VII族金属化合物と前記のホスホナイト化合物とから公知の錯体形成方法により容易に調製することができる。また、場合によっては第VII族金属化合物と前記ホスホナイト化合物とをヒドロホルミル化反応帯域に供給し、そこで錯体を形成させて用いることもできる。

本発明においてホスホナイト化合物の使用量は特に制限されるものではなく、通常は第VII族金属 1 モル当たり約 0. 001 ~ 1 000 モル、好ましくは 0. 1 ~ 200 モル、特に好ましくは 0. 3 ~ 20 モルの範囲から選ばれる。

ヒドロホルミル化反応を行うにあたって反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならばヒドロホルミル化反応に不活性な溶媒を存在させることが出来る。好ましい溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、ジ-n-オクチルフタレート等のエステル類、アルデヒド縮合体等のヒドロホルミル化反応時に副生する高沸点成分等が挙げられる。オレフィン性化合物自体を溶媒として用いることもできる。

本発明のヒドロホルミル化反応を行う際の反応条件としては、従来用いられてきた条件が使用でき、反応温度は、通常 15 ~ 200 °C、好ましくは 50 ~ 150 °C の範囲から選ばれ、反応圧力は、通常常圧 ~ 200 気圧、好ましくは 5 ~ 100 気圧、特に好ましくは 5 ~ 50 気圧の範囲から選ばれる。水素と一酸化炭素のモル比 ( $H_2/CO$ ) は通常 10 / 1 ~ 1 / 10、好ましくは 1 / 1 ~ 6 / 1 の範囲から選択される。

ヒドロホルミル化反応は、例えば攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽等の反応槽中で、連続方式又は回分方式のいずれでも行うことができる。また、生成するアルデヒド類と触媒との分離は、蒸留等の公知の方法によって行うことができ、分離された触媒液を用いて、さらにオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応

を行うことができる。更に、連続的にオレフィン性化合物をアルデヒドに転化する際に、生成するアルデヒドの一部又は全部を分離した残りの反応液を、連続的にヒドロホルミル化反応槽に循環して使用することもできる。

本発明の実施の態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

内容積 200 ml のステンレス鋼製上下攪拌型オートクレーブに、窒素雰囲気下で溶媒としてトルエンを 55 ml 、内部標準としてヘプタンを 5 ml 、 [Rh(OAc)<sub>2</sub>(COD)]<sub>2</sub> を 39.4 mg 及び配位子としてホスホナイト化合物(2)をロジウム 1 モル当たり 1.0 mol 仕込み、オートクレーブを密閉した。このオートクレーブ内を窒素ガスで十分に置換した後に放圧し、プロピレン 4.50 g を圧入した。次いで 70°C まで昇温した後、オートクレーブ内に水性ガス (H<sub>2</sub>/CO) を圧入して全圧力を 10.0 気圧とし、反応を開始させた。反応に使用したオートクレーブ内の圧力は、自動圧力調整器を通して水性ガスを補給することにより反応終了時まで一定圧力に保たれ、1.0 時間反応させた。反応終了後、反応器を室温まで冷却した。オートクレーブ内の気相及び液相についてガスクロマトグラフィーにより成分分析を行い、生成したアルデヒド類、未反応のプロピレン、還元反応生成物であるプロパン等の定量分析を行い、反応活性、n/i 比、アルデヒド収率及び水添率を求めた。結果を表-1 に示す。

#### 実施例 2 ~ 10

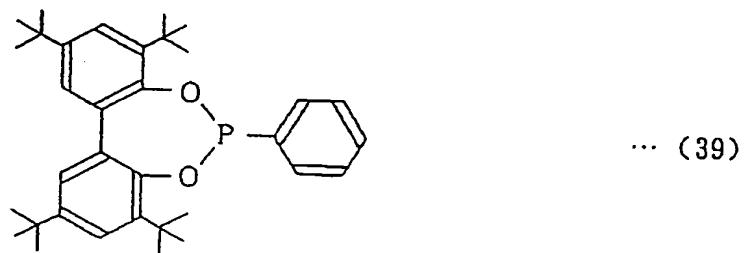
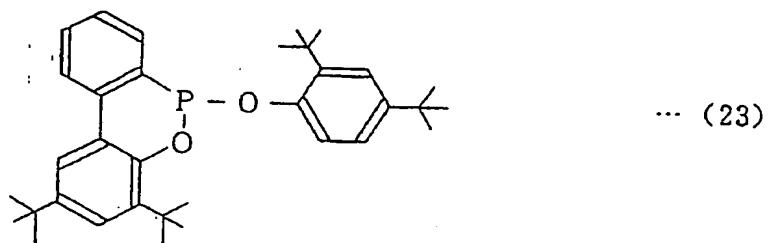
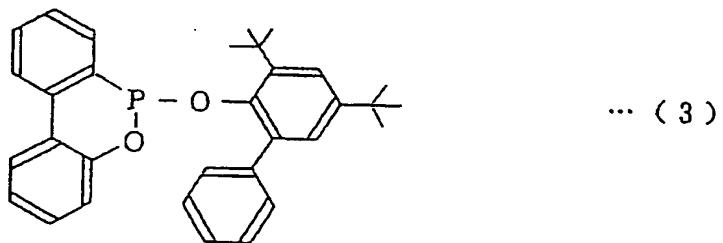
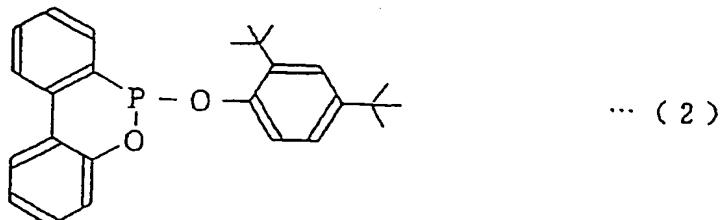
表-1 に示した配位子、配位子/Rh 比、及び反応時間を用いたこと以外は実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表-1 に示す。

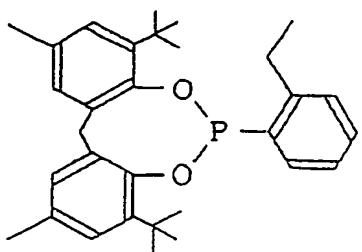
表 - 1

実施例	配位子	配位子/R h比 (モル/モル)	反応時間 (時間)	活性 <sup>*1</sup>	n/i 比 <sup>*2</sup>	アルデヒド吸率 (%)	水添率 <sup>*3</sup> (%)
1	(2)	1. 0	1. 0	3. 42	1. 3	1 0 0	0. 19
2	(2)	4. 0	1. 0	5. 92	2. 0	9 8. 2	0. 15
3	(3)	1. 0	0. 7	> 15.	6	1. 1	1 0 0
4	(3)	4. 0	1. 5	3. 79	1. 5	1 0 0	0. 22
5	(3)	8. 0	4. 0	1. 45	1. 6	9 7. 4	0. 16
6	(23)	4. 0	1. 85	2. 71	1. 1	1 0 0	0. 13
7	(39)	4. 0	1. 7	3. 95	1. 0	9 9. 7	0. 15
8	(51)	4. 0	0. 9	2. 08	1. 8	1 0 0	0. 06
9	(52)	4. 0	2. 4	3. 60	1. 6	9 8. 9	0. 10
10	(53)	4. 0	0. 8	3. 50	1. 7	9 8. 8	0. 03

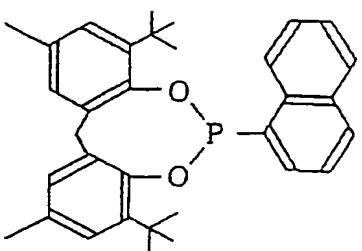
\*1: 活性 =  $m_0^{\text{O}_1} / \text{アルデヒド生成物} / \ell \cdot h^{\text{r}}$   
 \*2: n/i 比 = (生成したノルマルアルデヒドのmol数) / (生成したイソブチルアルデヒドのmol数)  
 \*3: 水添率 = 生成したプロパンの収率

なお、実施例 1～10 で使用したホスホナイト化合物の構造は、以下の通りである。

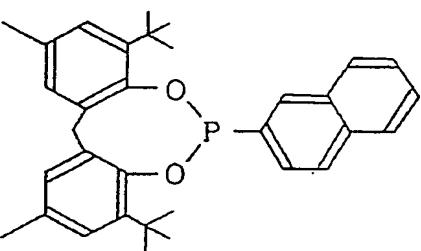




... (51)



... (52)



... (53)

### 参考例 1 (ホスホナイト化合物 (3) の合成)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を取り付けた 200 ml 四つロフラスコの内部を窒素置換した後、2.655 g (11.3 mmol) の 6-クロロ-6H-ジベンゾ [c, e] -1, 2-オキサホスホリンと約 12 ml の THFを入れて攪拌し、外部から 0°Cまで冷却した。攪拌を続けながら、その溶液中に、3.182 g (11.2 mmol) の 2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-フェニルフェノール及び 2.396 g (23.7 mmol) のトリエチルアミンを約 23 ml の THF に溶解させた溶液を 0.5 時間かけて滴下した。滴下後、更に 1 時間攪拌を行った。次いで副生した固体のトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、濾液を溶媒留去して残留固体を得た。さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、2.236 g (23.7 mmol) の白色固体のホスホナイト化合物 (3) を単離した。収率は 41.5 % であった。無色透明液体である。

合成したホスホナイト化合物 (3) の構造は、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 及び <sup>31</sup>P 核磁気共鳴分光光度法 (NMR；バリアン社製ユニティ 300 型使用) を用いて目的の化合物であることを確認した。各 NMR の化学シフト値を表-2 に示す。

表 - 2

<sup>31</sup>P NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>); 131.8

<sup>1</sup>H NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>; 強度、多重度、結合定数(J in Hz));  
 7.98(1H, d, 6.4 & 1.2), 7.87(1H, bdd, 8.1 & 0.5), 7.49(1H, t, 5.6), 7.40  
 -7.18(9H, m), 7.04(1H, d, 2.7), 6.46(1H, dd, 5.7 & 0.9), 6.42(1H, 0.7),  
 1.30(9H, s), 1.15(9H, s)

<sup>13</sup>C NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>; 多重度、結合定数 (J in Hz));  
 149.8(d, 9.1), 149.5(d, 8.2), 145.2(d, 1.2), 141.3(d, 2.7), 141.2(d,  
 2.4), 134.8(d, 6.1), 132.2(s), 132.2(s), 132.0(s), 131.5(s), 131.4  
 (s), 131.3(s), 131.2(s), 129.1(s), 128.5(s), 127.4(d, 0.6), 127.1  
 (s), 127.1(s), 126.9(s), 124.4(s), 123.9(s), 123.2(s), 122.9(s),  
 121.4(d, 1.5), 35.3(s), 34.4(s), 31.5(s), 30.8(s)

<sup>31</sup>P NMR ; リン酸基準の化学シフト値。

<sup>1</sup>H NMR ; TMS 基準の化学シフト値。

<sup>13</sup>C NMR ; TMS 基準の化学シフト値。

### 実施例 1 1

内容積 200 ml のステンレス鋼製上下搅拌型オートクレーブに、窒素雰囲気下で、溶媒としてトルエンを 55 ml、内部標準としてヘプタンを 5 ml、[R<sub>h</sub>(OAc)(COD)]<sub>2</sub>を 39.4 mg 及び配位子として下記構造を有するホスホナイト化合物 (63) をロジウム 1 モル当たり 4.0 mol 仕込み、オートクレーブを密閉した。このオートクレーブ内を窒素ガスで十分に置換した後に放圧し、プロピレン 4.50 g を圧入した。次いで 70 °Cまで昇温した後、オートクレーブ内に水性ガス (H<sub>2</sub>/CO) を圧入して全圧力を 10.0 気圧とし、反応を開始させた。反応に使用したオートクレーブ内の圧力は、自動圧力調整器を通して水性ガスを補給することにより反応終了時まで一定圧力に保たれ、0.55

時間反応させた。反応終了後、反応器を室温まで冷却した。オートクレーブ内の気相及び液相についてガスクロマトグラフィーにより成分分析を行い、生成したアルデヒド類、未反応のプロピレン、還元反応生成物であるプロパン等の定量分析を行い、反応活性、 $n/i$  比、アルデヒド収率及び水添率を求めた。結果を表-3に示す。

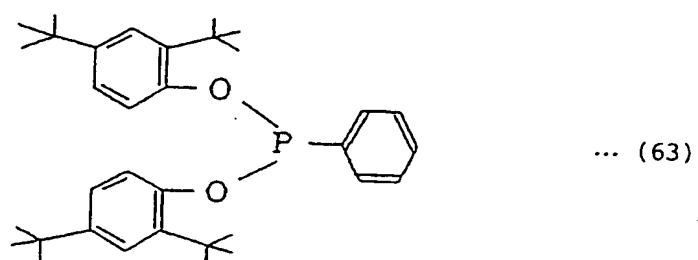


表 - 3

実施例	配位子 (mol/mol)	Rh比 (時間)	反応時間 (時間)	活性* <sup>1</sup>	n/i 比* <sup>2</sup>	アルデヒド吸率	水添率* <sup>3</sup>
11	(63)	4.0	0.55	>10.6	1.1	100	0.16

\*<sup>1</sup> : 活性 = mol l - アルデヒド生成物 / 1 · hr

\*<sup>2</sup> : n / i 比 = (生成したノルマルブルチルアルデヒドの mol 数) / (生成したイソブチルアルデヒドの mol 数) /

\*<sup>3</sup> : 水添率 = 生成したプロパンの吸率

### 実施例 1 2

内容積 200 ml のステンレス鋼製上下攪拌型オートクレーブに、窒素雰囲気下で、溶媒としてトルエンを 55 ml、内部標準としてヘプタンを 5 ml、[Rh (OAc)<sub>3</sub> (COD)]<sub>2</sub> を 39.4 mg 及び配位子として下記構造を有するホスホナイト化合物 (80) をロジウム 1 モル当たり 1.0 モル仕込み、オートクレーブを密閉した。このオートクレーブ内を窒素ガスで十分に置換した後に放圧し、プロピレン 4.50 g を圧入した。次いで 70 °Cまで昇温した後、オートクレーブ内に水性ガス (H<sub>2</sub>/CO) を圧入して全圧力を 10.0 気圧とし、反応を開始させた。反応に使用したオートクレーブ内の圧力は、自動圧力調整器を通して水性ガスを補給することにより反応終了時まで一定圧力に保ち、2.0 時間反応させた。反応終了後、反応器を室温まで冷却した。オートクレーブ内の気相及び液相についてガスクロマトグラフィーにより成分分析を行い、生成したアルデヒド類、未反応のプロピレン、還元反応生成物であるプロパン等の定量分析を行い、反応活性、直鎖選択性、アルデヒド収率及び水添率を求めた。結果を表-4 に示す。

### 実施例 1 3 ~ 1 8

表-4 に示した配位子及び配位子/Rh 比を用いたこと以外は実施例 1 2 と同様にヒドロホルミル化反応を実施した。結果を表-4 に示す。

表 - 4

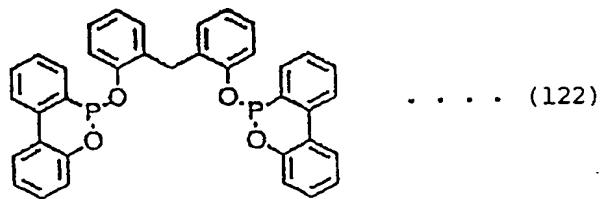
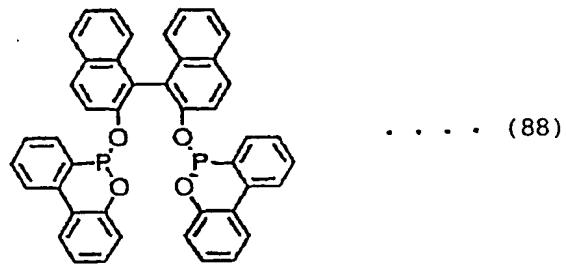
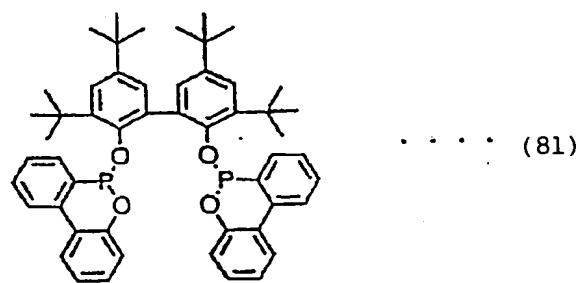
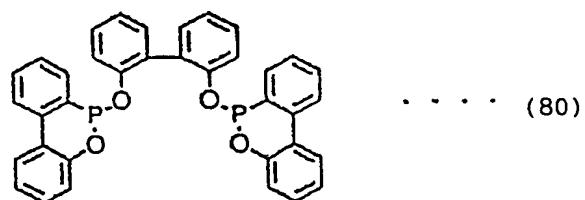
実施例	配位子	配位子／R比 (モル／モル)	反応時間 (hr)	活性 *1	直鎖選択性 *2	アルデヒド收率 (%)	水添率 *3 (%)
12	(80)	1. 0	2. 0	2. 58	74. 8	96. 6	0. 21
13	(81)	1. 0	0. 5	>15. 0	53. 8	100. 0	0. 30
14	(81)	2. 0	0. 7	24. 1	58. 0	99. 9	0. 16
15	(81)	4. 0	1. 2	3. 35	58. 8	98. 6	0. 19
16	(88)	2. 0	2. 5	2. 18	81. 0	98. 7	0. 34
17	(122)	1. 0	2. 5	4. 47	71. 8	98. 6	0. 17
18	(122)	2. 0	3. 0	1. 34	74. 3	96. 2	0. 16

\*1：活性＝ $m \cdot l$ ／アルデヒド生成物／(l · hr)

\*2：直鎖選択性＝n-オーブチルアルデヒド／(n-オーブチルアルデヒド+i-オーブチルアルデヒド)

\*3：水添率＝生成したプロパンの収率

なお、実施例 12～18で使用したホスホナイト化合物の構造は、以下の通りである。



**参考例2 (ホスホナイト化合物(80)の合成)**

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を取り付けた容積100mlの四つ口フラスコの内部を窒素置換した後、3.322g(14.2mmol)の6-クロロ-6H-ジベンゾ[c,e]-1,2-オキサホスホリンと約7mlのTHFを入れて攪拌し、外部から0°Cまで冷却した。攪拌を続けながら、その溶液中に、1.076g(5.8mmol)の2,2'-ジヒドロキシビフェニル及び5.869g(5.8mmol)のトリエチルアミンを約6mlのTHFに溶解させた溶液を10分かけて滴下した。滴下後、更に3時間攪拌を行った。次いで副生した固体のトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、濾液を溶媒留去して残留固形物を得た。さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、2.06g(3.54mmol)の白色固体のホスホナイト化合物(80)を単離した。収率は61.0%であった。

合成したホスホナイト化合物(80)の構造は、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C及び<sup>31</sup>P核磁気共鳴分光光度法(NMR; バリアン社製ユニティ300型使用)を用いて目的の化合物であることを確認した。<sup>31</sup>P核磁気共鳴分光光度法分析によれば、ジアステレオマー(d,l-体及びmeso-体の混合物)に起因する2本の共鳴吸収が観測された。各NMRの化学シフト値を表-5に示す。

表-5

<sup>31</sup> P NMR ( $\delta$ , CDCl <sub>3</sub> ); 128.4, 126.9
<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ , CDCl <sub>3</sub> ; 強度、多重度、結合定数 (J in Hz)); 7.84-7.76 (4H, m), 7.46 (2H, d, 5.7), 7.40 (2H, d, 6.2), 7.36 -7.10 (8H, m), 7.06 (2H, d, 7.4), 7.01 (2H, d, 6.2), 6.92 (2H, t, 4.5), 6.69 (1H, d, 5.7), 6.65 (1H, d, 5.7)
<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ , CDCl <sub>3</sub> ; 多重度、結合定数 (J in Hz)); 153.7 (d, 6.0), 152.9 (t, 3.0), 149.1 (d, 15.0), 148.9 (t, 7.5) , 131.6 (t, 8.0), 131.0 (m), 130.2 (s), 129.4 (t, 7.5), 128.7 (d, 16.7), 127.1 (m), 124.9 (d, 22.5), 123.8 (s), 123.4 (d 2.4), 123.2 (3.9), 122.9 (s), 122.5 (t, 3.5), 120.6 (t, 5.2), 120.4 (s)

<sup>31</sup>P NMR ; リン酸基準の化学シフト値。

<sup>1</sup>H NMR ; TMS 基準の化学シフト値。

<sup>13</sup>C NMR ; TMS 基準の化学シフト値。

なお、実施例 13～18で使用した、合成したホスホナイト化合物の構造(d, 1-体及びmeso-体の混合物)についても、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 及び<sup>31</sup>P 核磁気共鳴分光光度法 (NMR; バリアン社製ユニティ 300型使用) を用いて目的の化合物であることを確認した。各<sup>31</sup>P NMR の化学シフト値を表-6に示す。

表-6

<sup>31</sup> P NMR ( $\delta$ , CDCl <sub>3</sub> ) :
(81) 133.3, 132.5
(88) 130.1, 128.7, 127.3, 126.1
(122) 126.2, 125.8

<sup>31</sup>P ; リン酸基準の化学シフト値。

#### 実施例 19

内容積 200 ml のステンレス鋼製上下搅拌型オートクレーブに、窒素雰囲気下で、溶媒としてトルエンを 55 ml、内部標準としてヘプタンを 5 ml、[Rh(OAc)<sub>2</sub>(COD)]<sub>2</sub>を 39.4 mg 及び配位子として下記構造を有するホスホナイト化合物(129)をロジウム 1 モル当たり 4.0 mol 仕込み、オートクレーブを密閉した。このオートクレーブ内を窒素ガスで十分に置換した後に放圧し、プロピレン 4.50 g を圧入した。次いで 70°Cまで昇温した後、オートクレーブ内に水性ガス (H<sub>2</sub>/CO = 1) を圧入して全圧力を 10.0 気圧とし、反応を開始させた。反応に使用したオートクレーブ内の圧力は、自動圧力調整器を通して水性ガスを補給することにより反応終了時まで一定圧力に保ち、2.0 時間反応させた。反応終了後、反応器を室温まで冷却した。オートクレーブ内の気相及び液相についてガスクロマトグラフィーにより成分分析を行い、生成したアルデヒド類、未反応のプロピレン、還元反応生成物であるプロパン等の定量分析を行い、反応活性、直鎖選択性、アルデヒド収率及び水添率を求めた。結果を表-7 に示す。

#### 実施例 20

配位子として下記構造を有するホスホナイト化合物(132)を用い、反応時間を 7 時間としたこと以外は実施例 19 と同様にヒドロホルミル化反応を実施した。結果を表-7 に示す。

なお、実施例 19 及び 20 において使用したホスホナイト化合物の構造は、以

下の通りである。

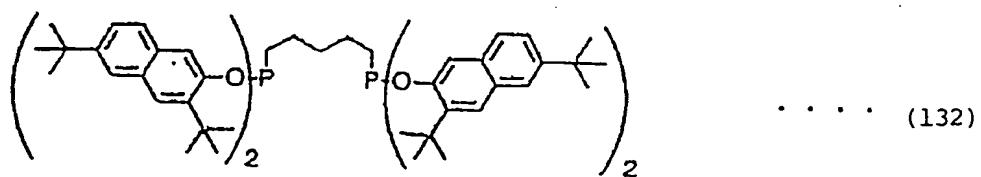
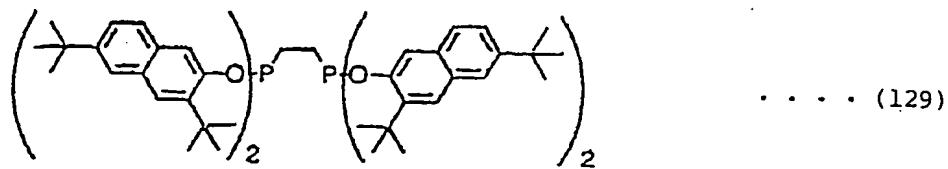


表-7

実施例	配位子	配位子/Rh比 (モル/モル)	反応時間 (hr)	活性 *1	直鎖選択性 *2 (%)	アルデヒド吸率 (%)	水添率 *3 (%)
19	(129)	4.0	2.0	3.25	66.1	100	0.10
20	(132)	4.0	7.0	0.27	68.7	64.1	0.12

\*1: 活性=mol-アルデヒド生成物/(l·hr)

\*2: 直鎖選択性=n-ブチルアルデヒド/(n-ブチルアルデヒド+1-ブチルアルデヒド)

\*3: 水添率=生成したプロパンの収率

実施例19及び20において使用した二座非環状ホスホナイト化合物のNMRの化学シフト値を表-8に示す。

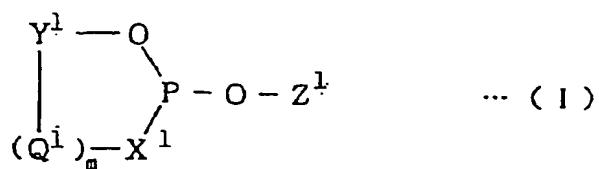
表-8

配位子	$^{31}\text{P}$ NMR 化学シフト値 (? , $\text{CDCl}_3$ 中)
(129)	172.6
(132)	175.7

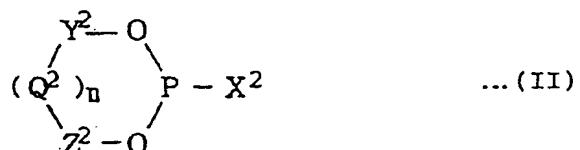
$^{31}\text{P}$  : リン酸基準の化学シフト値

## 請求の範囲

1. オレフィン性化合物を、第8から10族金属および三価の有機リン化合物を含む触媒の存在下に、一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、三価の有機リン化合物として、下記一般式(I)~(V)で表わされるホスホナイト化合物を用いることを特徴とするアルデヒド類の製造方法。



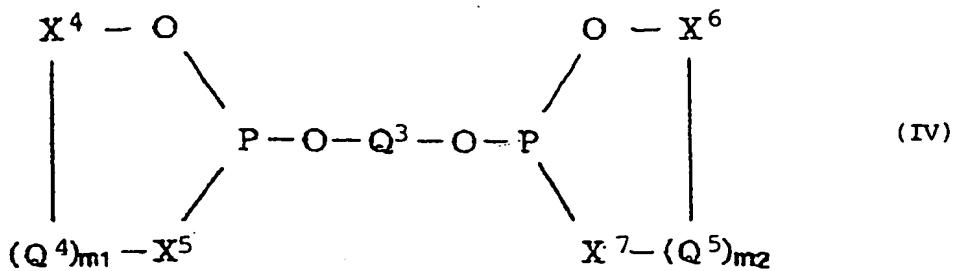
(式中、Z<sup>1</sup>は置換又は未置換の炭化水素基を、X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>はそれぞれ置換又は未置換の二価の炭化水素基を、またQ<sup>1</sup>は置換又は未置換のメチレン基を表わし、mは0又は正の整数を表わす。)



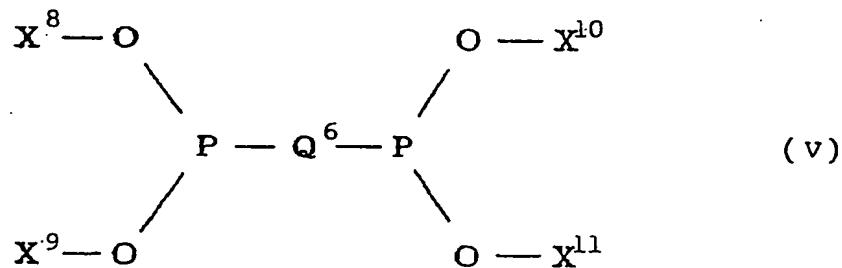
(式中、X<sup>2</sup>は置換又は未置換の炭化水素基を、Y<sup>2</sup>及びZ<sup>2</sup>はそれぞれ置換又は未置換の二価の炭化水素基を、またQ<sup>2</sup>は置換又は未置換のメチレン基を表わし、nは0又は正の整数を表わす。)



(式中、X<sup>3</sup>は置換又は未置換の炭化水素基を表し、Y<sup>3</sup>およびZ<sup>3</sup>は、置換又は未置換の芳香族炭化水素基を表す。)



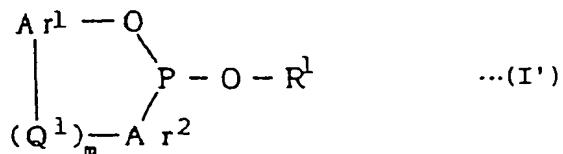
(式中、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 及び $X^7$ はそれぞれ置換又は未置換の2価の炭化水素基を、 $Q^3$ は置換又は未置換の2価の炭化水素基を、 $Q^4$ 及び $Q^5$ はそれぞれ置換又は非置換のメチレン基を表わし、 $m_1$ 及び $m_2$ はそれぞれ0又は正の整数を表わす。)



(式中、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 及び $X^{11}$ はそれぞれ置換又は非置換の炭化水素基を、 $Q^6$ は2価の有機基を表わす。)

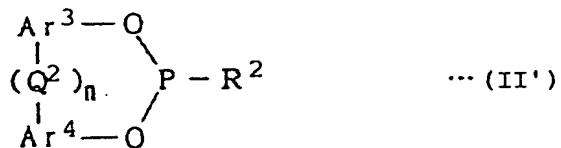
2. 三価の有機リン化合物として、一般式(I)で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項1に記載の方法。

3. ホスホナイト化合物が、下記一般式(I')で表わされるホスホナイト化合物である請求項2に記載のアルデヒド類の製造方法。



(式中、 $R^1$ は置換又は未置換の炭化水素基を、 $A^{r1}$ 及び $A^{r2}$ はそれぞれ置換又は未置換の2価の芳香族炭化水素基を、また $Q^1$ は、置換又は未置換のメチレン基を表わし、 $m$ は0又は正の整数を表わす。)

4. ホスホナイト化合物が、一般式（I'）中のmが0となるホスホナイト化合物である請求項3に記載の方法。
5. ホスホナイト化合物が、一般式（I'）中のAr<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>がそれぞれ置換又は未置換のフェニレン基となるホスファイト化合物である請求項3に記載の方法。
6. ホスホナイト化合物が、一般式（I'）中のR<sup>1</sup>が炭素数6～30のアリール基となるホスホナイト化合物である請求項3に記載の方法。
7. ホスホナイト化合物が、一般式（I'）中のmが0となり、X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>がそれぞれ置換又は未置換のフェニレン基となり、R<sup>1</sup>が炭素数6～30のアリール基となるホスホナイト化合物である請求項2に記載の方法。
8. 三価の有機リン化合物として、一般式（II）で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項1に記載の方法。
9. ホスホナイト化合物が、下記一般式（II'）で表わされるホスホナイト化合物である請求項8に記載のアルデヒド類の製造方法。



(式中、R<sup>2</sup>は置換又は未置換の炭化水素基を、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>はそれぞれ置換又は未置換の二価の芳香族炭化水素基を、またQ<sup>2</sup>は置換又は未置換のメチレン基を表わし、nは0又は正の整数を表わす。)

10. ホスホナイト化合物が、一般式（II'）中のR<sup>2</sup>が置換又は未置換のフェニル基又はナフチル基となるホスホナイト化合物である請求項9に記載の製造方法。
11. ホスホナイト化合物が、一般式（II'）中のnが0又は1となるホスホナイト化合物である請求項9に記載の方法。
12. ホスホナイト化合物が、一般式（II'）中のAr<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>がそれぞれ置換又は未置換の炭素数6～30を有する二価のアリーレン基となるホスホナイト化合物である請求項9に記載の方法。
13. ホスホナイト化合物が、一般式（II'）中のnが0又は1となり、Ar<sup>3</sup>及

び $A^r$ がそれぞれ置換又は未置換の炭素数6～30を有する二価のアリーレン基となり、 $R^2$ が置換又は未置換のフェニル基又はナフチル基となるホスホナイト化合物である請求項8に記載の製造方法。

14. 三価の有機リン化合物として、一般式(III)で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項1に記載の方法。

15. ホスホナイト化合物が、一般式(III)中の $Y^3$ 及び $Z^3$ がそれぞれ置換又は未置換の炭素数6～30のアリール基となるホスホナイト化合物である請求項14に記載の方法。

16. ホスホナイト化合物が、一般式(III)中の $Y^3$ 及び $Z^3$ が置換又は未置換のフェニル基又はナフチル基となるホスホナイト化合物である請求項15に記載の方法。

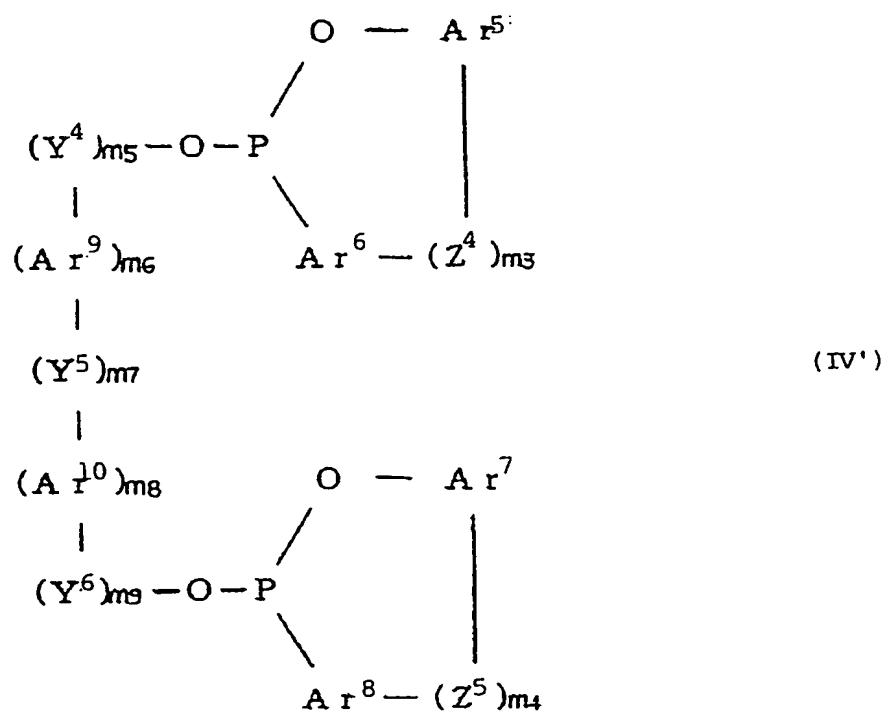
17. ホスホナイト化合物が、一般式(III)中の $Y^3$ 及び $Z^3$ のうち少なくとも一方が置換基を有する芳香族炭化水素となるホスホナイト化合物である請求項14に記載の方法。

18. ホスホナイト化合物が、一般式(III)中の $X^3$ が置換又は未置換のフェニル基となるホスホナイト化合物である請求項14に記載の方法。

19. ホスホナイト化合物が、一般式(III)中の $Y^3$ 及び $Z^3$ が置換又は未置換のフェニル基又はナフチル基となり、 $X^3$ が置換又は未置換のフェニル基となるホスホナイト化合物である請求項14に記載の方法。

20. 三価の有機リン化合物として、一般式(IV)で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項1に記載の方法。

21. 三価の有機リン化合物として、一般式(IV')で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項20に記載の方法。



(式中、 $A_r^5$ 、 $A_r^6$ 、 $A_r^7$ 、 $A_r^8$ 、 $A_r^9$  及び $A_r^{10}$  はそれぞれ置換又は非置換の2価の芳香族炭化水素基を、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 及び $Y^6$ はそれぞれ置換又は非置換の2価の炭化水素基を表わし、 $Z^4$ 及び $Z^5$ はそれぞれ置換又は非置換のメチレン基を表わし、 $m_3$ 、 $m_4$ 、 $m_5$ 、 $m_6$ 、 $m_7$ 、 $m_8$ 及び $m_9$ はそれぞれ0又は正の整数を表わす。)

22. ホスホナイト化合物が、一般式(IV')中の $A_r^5$ ～ $A_r^{10}$ が置換又は未置換の炭素数6～30を有する二価のアリーレン基となるホスホナイト化合物である請求項21に記載の方法。

23. ホスホナイト化合物が、一般式(IV')中の $A_r^5$ ～ $A_r^{10}$ が置換又は未置換のフェニレン基又はナフチレン基となるホスホナイト化合物である請求項22に記載の方法。

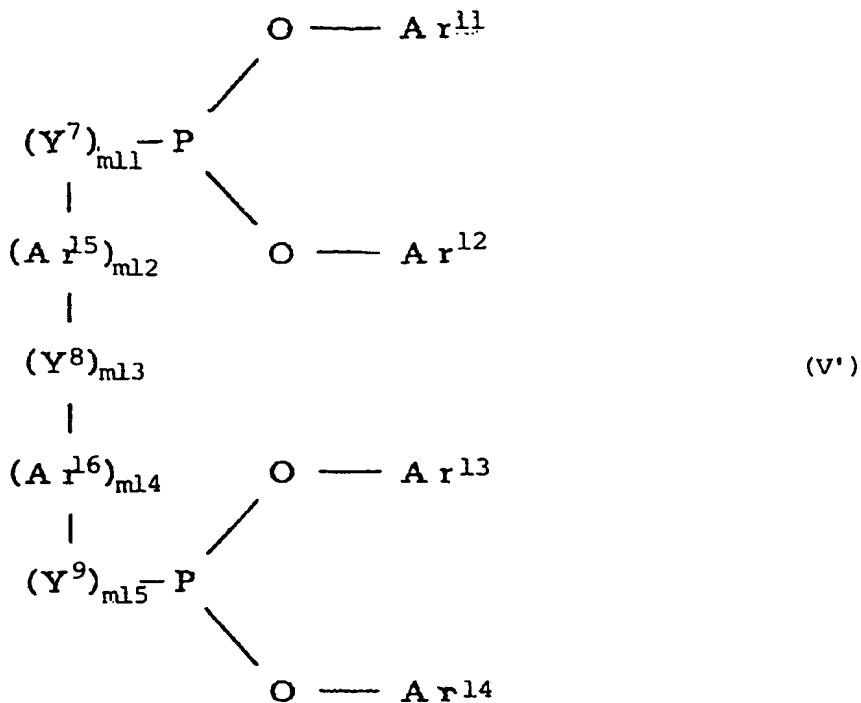
24. ホスホナイト化合物が、一般式(IV')中の $Z^4$ 又は $Z^5$ が置換又は未置換のメチレン基となるホスホナイト化合物である請求項21に記載の方法。

25. ホスホナイト化合物が、一般式(IV')中の $m_3$ 及び $m_4$ が共に0となるホスホナイト化合物である請求項21に記載の方法。

26. ホスホナイト化合物が、一般式(IV')中の $A_r^5$ ～ $A_r^{10}$ が置換又は未置換のフェニレン基又はナフチレン基となり、 $Z^4$ 又は $Z^5$ が置換又は未置換のメチレン基となり、 $m_3$ 及び $m_4$ が共に0となるホスホナイト化合物である請求項21に記載の方法。

27. 三価の有機リン化合物として、一般式(V)で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項1に記載の方法。

28. 三価の有機リン化合物として、一般式(V')で表されるホスホナイト化合物を用いる請求項27に記載の方法。



(式中、 $Ar^{11}$ 、 $Ar^{12}$ 、 $Ar^{13}$ 及び $Ar^{14}$ はそれぞれ置換又は非置換の芳香族炭化水素基を表し、 $Ar^{15}$ 及び $Ar^{16}$ はそれぞれ置換又は非置換の2価の芳香族炭化水素基を表わし、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 及び $Y^9$ はそれぞれ芳香族炭化水素基でない置換又は非置換の2価の有機基を表す。 $m11$ 、 $m12$ 、 $m13$ 、 $m14$ 及び $m15$ はそれぞれ0又は正の整数を表わす。)

29. ホスホナイト化合物が、一般式(V')中の $Ar^{11}$ 及び $Ar^{14}$ が置換又は未置換の炭素数6～30のアリール基となり、 $Ar^{15}$ 及び $Ar^{16}$ が置換又は未置換の炭素数6～30のアリーレン基となるホスホナイト化合物である請求項28に記載の製造方法。

30. ホスホナイト化合物が、一般式(V')中の $Ar^{11}$ ～ $Ar^{14}$ が置換又は未置換のフェニレン基又はナフチレン基となるホスホナイト化合物である請求項29に記載の方法。

31. ホスホナイト化合物が、一般式(V')中の $m11$ ～ $m15$ が0又は1となるホスホナイト化合物である請求項28に記載の方法。

32. ホスホナイト化合物が、一般式(V')中の $Y^7$ ～ $Y^9$ が置換又は未置換の炭

素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、イミノ基、カルボニルイミノ基、置換又は未置換の硫黄原子、置換又は未置換のシリレン基からなる群から選ばれるものとなるホスホナイト化合物である請求項28に記載の方法。

33. ホスホナイト化合物が、一般式(V')中のA<sub>r'1</sub>～A<sub>r'4</sub>が置換又は未置換のフェニレン基又はナフチレン基となり、m<sub>11</sub>～m<sub>15</sub>がそれぞれ0又は1となり、Y<sup>7</sup>～Y<sup>9</sup>が、置換又は未置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、イミノ基、カルボニルイミノ基、置換又は未置換の硫黄原子、置換又は未置換のシリレン基からなる群から選ばれるものとなるホスホナイト化合物である請求項28に記載の方法。

34. 反応を均一系により行うものである請求項1に記載の方法。

35. 反応温度が50～150度の範囲から選ばれ、反応圧力が5～50気圧の範囲から選ばれる条件下で反応を行うものである請求項1に記載の方法。

36. ホスホナイト化合物の使用量が、第8から10族金属1モル当たり0.3～2.0モルの範囲から選ばれるものである請求項1に記載の方法。

37. 第8から10族金属がロジウムである請求項1に記載の方法。

38. オレフィン性化合物がプロピレンである請求項1に記載の方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01362

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**Int.Cl<sup>6</sup> C07C47/02, C07C45/50, B01J31/24**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**Int.Cl<sup>6</sup> C07C47/02, C07C45/50, B01J31/24**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
**CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4400547, A (Eastman Kodak Company), August 23, 1983 (23. 08. 83) (Family: none)	1-38
A	JP, 8-73389, A (Mitsubishi Chemical Corp.), March 19, 1996 (19. 03. 96) & US, 5600032, A & US, 5712403, A	1-38
P	JP, 9-255610, A (Mitsubishi Chemical Corp.), September 30, 1997 (30. 09. 97) (Family: none)	1-38
P	JP, 9-268152, A (Mitsubishi Chemical Corp.), October 14, 1997 (14. 10. 97) (Family: none)	1-38

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search June 19, 1998 (19. 06. 98)	Date of mailing of the international search report June 30, 1998 (30. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01362

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.° C07C47/02, C07C45/50, B01J31/24

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.° C07C47/02, C07C45/50, B01J31/24

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4400547, A (Eastman Kodak Company) 23.8月.1983(23.08.83) (ファミリーなし)	1~38
A	JP, 8-73389, A (三菱化学株式会社) 19.3月.1996(19.03.96) &US, 5600032, A &US, 5712403, A	1~38
P	JP, 9-255610, A (三菱化学株式会社) 30.9月.1997(30.09.97) (ファミリーなし)	1~38
P	JP, 9-268152, A (三菱化学株式会社) 14.10月.1997(14.10.97) (ファミリーなし)	1~38

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

19. 06. 98

## 国際調査報告の発送日

30.06.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

本堂 裕司

4H 9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

*This Page Blank (uspto)*